

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO
PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION

ODSTRANĚNÍ VYBRANÝCH SLOŽEK Z VODNÍHO PROSTŘEDÍ
KOAGULACÍ

DIZERTAČNÍ PRÁCE

DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ing. ZUZANA MĚŘÍNSKÁ

BRNO 2011



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY
ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF
ENVIRONMENTAL PROTECTION

ODSTRANĚNÍ VYBRANÝCH SLOŽEK Z VODNÍHO PROSTŘEDÍ KOAGULACÍ

REMOVAL OF SELECTED COMPONENTS FROM THE AQUATIC ENVIRONMENT BY
COAGULATION PROCESS

DIZERTAČNÍ PRÁCE
DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Ing. ZUZANA MĚŘÍNSKÁ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

prof. RNDr. MILADA VÁVROVÁ, CSc.

BRNO 2011



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání dizertační práce

Číslo dizertační práce:	FCH-DIZ0033/2010	Akademický rok: 2010/2011
Ústav:	Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí	
Student(ka):	Ing. Zuzana Měřínská	
Studijní program:	Chemie a technologie ochrany životního prostředí (P2805)	
Studijní obor:	Chemie životního prostředí (2805V003)	
Vedoucí práce	prof. RNDr. Milada Vávrová, CSc.	
Konzultanti:		

Název dizertační práce:

Odstranění vybraných složek z vodního prostředí koagulací

Zadání dizertační práce:

- vyhodnotit tvorbu separovatelných agregátů při posouzení separační účinnosti koagulace vod obsahujících huminové látky za použití přírodního polymeru na bázi chitosanu
- provést srovnání koagulační účinnosti chitosanu s účinností koagulace pomocí standardních koagulantů
- provedení a následné posouzení doplňujících experimentů s využitím chitosanu jako koagulantu
- provedení a zhodnocení výsledků mikrobiologického rozboru vody
- zjištěné poznatky všech dílčích úkolů aplikovat při koagulaci modelově připravených zakalených vod a při odstranění reziduí antibiotik z těchto vod.

Termín odevzdání dizertační práce: 10.1.2011

Dizertační práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu dizertační práce. Toto zadání je přílohou dizertační práce.

Ing. Zuzana Měřínská
Student(ka)

prof. RNDr. Milada Vávrová, CSc.
Vedoucí práce

doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.9.2006

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

V dizertační práci se zabývám úpravou modelových vod s obsahem huminových látek, reziduí léčiv a zákalu koagulací. Pracovalo se s koagulanty síranem železitým a hlinitým, které jsou v praxi běžně používány a s přírodním biopolymerem na bázi chitosanu, který není u nás ještě používán. Cílem práce mělo být nalezení optimálního uplatnění chitosanu a porovnání s anorganickými koagulanty.

Teoretická část práce obsahuje popis výskytu, rozdělení, složení, vlastností, významu huminových látek, reziduí léčiv a zákalu, dále vlastnosti chitosanu a jeho použití při úpravě vod obsahující tyto látky.

Experimentální část shrnuje a představuje získané výsledky při laboratorních koagulačních testech s anorganickými koagulanty i s chitosanem, které vedly ke zjištění optimální dávky. Další koagulační experimenty byly zaměřeny na objasnění možnosti kombinace dvou koagulantů (síranu železitého a chitosanu) a zjištění jejich optimální dávky a vhodného poměru. U vybraných látek byl také sledován vliv pH na průběh úpravy vody koagulací.

ABSTRACT

This thesis deals with coagulation treatment of surface water with content of humic matters, drug residues and turbidity. Commonly used coagulants (ferrous and aluminous sulphate) and natural biopolymer based on chitosan that not yet used in the Czech Republic had been studied. The aim of this work was to found the optimal application of chitosan in water treatment and comparison of its coagulation efficiency with standard inorganic coagulants.

Theoretical part of the thesis contains occurrence, classification, composition, properties and importance of humic matters and drug residues and furthermore properties of chitosan and its using in water treatment.

Experimental part summarizes the obtained results from the laboratory coagulation tests with inorganic coagulants and with chitosan leading to determination of its optimal dose. Other coagulation experiments were focused on finding the possibilities of combine the two coagulants (ferrous sulphate and chitosan) and to find their optimum doses and suitable ratio. The influence of pH on water treatment with using coagulation was also studied.

KLÍČOVÁ SLOVA

Úprava vody, koagulace, chitosan, huminové látky, rezidua léčiv, zákal

KEY WORDS

Water treatment, coagulation, chitosan, humic matter, drug residues, turbidity

MĚŘÍNSKÁ, Z. *Odstranění vybraných složek z vodního prostředí koagulací*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011. 150 s. Vedoucí dizertační práce prof. RNDr. Milada Vávrová, CSc.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem dizertační práci vykonala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Dizertační práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího dizertační práce a děkana FCH VUT.

.....
Podpis studenta

Poděkování

*Chtěla bych poděkovat vedoucímu dizertační práce prof. RNDr. Miladě Vávrové, CSc. za odborné vedení a připomínky v průběhu práce.
Dále děkuji konzultantovi dizertační práce Doc. Ing. Petrovi Dolejšovi, CSc. za ochotu a praktické rady při měření a zpracování dizertační práce.*

OBSAH

ÚVOD	8
TEORETICKÁ ČÁST	9
1 Vybrané organické složky vodního prostředí	9
1.1 Huminové látky	10
1.1.1 Rozdělení a formy výskytu	10
1.1.2 Složení a struktura	10
1.1.3 Výskyt ve vodách	13
1.1.4 Vlastnosti a význam	13
1.1.5 Možnosti stanovení	14
1.2 Léčiva	19
1.2.1 Historie	19
1.2.2 Průnik léčiv do vodního prostředí	19
1.2.3 Nebezpečí léčiv ve vodě	19
1.2.4 Výskyt ve vodách	20
1.2.5 Možnosti stanovení léčiv	21
1.3 Zákal	24
1.3.1 Výskyt ve vodách	24
1.3.2 Možnosti stanovení zákalu	24
2 Vodárenské technologie používané na odstraňování organických látek	26
2.1 Odstraňování nečistot z vody koagulací	28
2.1.1 Klasifikace koagulačních procesů	28
2.1.2 Kinetika koagulace	29
2.1.3 Kritéria pro sledování průběhu koagulace	29
2.1.4 Koagulační činidla	31
2.1.5 Separační metody	32
2.1.6 Laboratorní koagulační zkoušky	32
2.1.7 Intenzifikace procesu čiření	33
2.1.8 Biopolymer chitosan	35
2.1.9 Úprava huminových vod koagulací	45
2.1.10 Způsoby odstranění léčiv	49
2.1.11 Způsoby odstranění zákalu	54
3 Mikrobiologický rozbor	55
4 Fosfor	56
EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	58
1 Huminové látky	58
1.1 Metodika experimentální práce	58
1.1.1 Přístroje a zařízení	58
1.1.2 Chemikálie	58
1.1.3 Příprava modelové vody	58
1.1.4 Příprava koagulačních roztoků	59
1.1.5 Metoda sklenicové zkoušky	59
1.1.6 Centrifugační koagulační test	59
1.1.7 Stanovení zbytkových koncentrací	60
1.1.8 Stanovení vybraných parametrů charakterizující jakost vody	60

1.2	Výsledky a diskuse	61
1.2.1	Koagulační pokus se síranem železitým	61
1.2.2	Koagulace – experiment prováděný se síranem hlinitým	63
1.2.3	Koagulační pokus s chitosanem	64
1.2.4	Porovnání účinnosti koagulace chitosanem a anorganickými koagulanty.....	66
1.2.5	Koagulace modelové vody prováděná kombinací dvou koagulantů.....	68
1.2.6	Koagulace chitosanem při různé kyselinové neutralizační kapacitě	69
1.2.7	Koagulace modelové vody s různou hodnotou mineralizace	71
2	Léčiva	76
2.1	Metodika experimentální práce	76
2.1.1	Přístroje a zařízení	76
2.1.2	Chemikálie	76
2.1.3	Příprava modelové vody.....	77
2.1.4	Příprava koagulačních roztoků.....	77
2.1.5	Sklenicová zkouška	77
2.1.6	Centrifugační koagulační test.....	77
2.1.7	Stanovení zbytkových koncentrací.....	77
2.2	Výsledky a diskuse	78
2.2.1	Koagulace modelové vody obsahující tetracyklin	78
2.2.2	Porovnání odstranění tetracyklinu koagulací a sorpcí na aktivním uhlí	82
3	Zákal	84
3.1	Metodika experimentální práce	84
3.1.1	Přístroje a zařízení	84
3.1.2	Chemikálie	84
3.1.3	Příprava modelové vody.....	84
3.1.4	Příprava koagulačních roztoků.....	85
3.1.5	Sklenicová zkouška	85
3.1.6	Centrifugační koagulační test.....	85
3.2	Výsledky a diskuse	85
3.2.1	I. Série koagulačních pokusů	85
3.2.2	II. série koagulačních pokusů.....	90
3.2.3	III. Série koagulačních pokusů.....	92
3.2.4	IV. série koagulačních pokusů	97
3.2.5	V. série koagulačních pokusů.....	102
4	Další související experimentální práce	104
4.1	Mikrobiologický rozbor vody	104
4.1.1	Pomůcky a zařízení	104
4.1.2	Chemikálie	104
4.1.3	Princip	104
4.1.4	Postup práce	104
4.2	Odstranění fosforu koagulací chitosanem	114
4.2.1	Pomůcky a zařízení	114
4.2.2	Chemikálie	114
4.2.3	Princip pokusu.....	114
4.2.4	Výsledky a diskuse.....	115
4.3	Adsorpce organických látek na aktivním uhlí.....	126

4.3.1	Přístroje a zařízení	126
4.3.2	Chemikálie	126
4.3.3	Příprava modelové vody.....	126
4.3.4	Postup pokusu	126
4.3.5	Výsledky a diskuse.....	126
ZÁVĚR		128
SEZNAM POUŽITÝCH LITERÁRNÍCH ZDROJŮ		132
SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ		144
PŘÍLOHY		146
ŽIVOTOPIS		148

ÚVOD

Voda je nedílnou součástí životního prostředí a podmiňujícím faktorem všech forem života. Před použitím pro potřeby člověka je nutno vodu upravit; volba použité úpravy se řídí kvalitou a použitím upravené vody. V přírodních vodách jsou přítomny látky, které jsou důležité z hlediska úpravy vody; jedná se zejména o anorganické suspenze na bázi hlinitokřemičitanů (jíly, bentonity, kaolín), nerozpustných uhličitánů a hydroxidů, dále sem lze zařadit organické suspenze, koloidní oxid křemičitý, huminové látky, látky bílkovinného charakteru, ostatní koloidní složky a rozpuštěné organické a anorganické látky. Rovněž je nezbytné při úpravě vody odstranit biologické a bakteriologické znečištění.

Vysokomolekulární huminové látky jsou přirozenou složkou přírodních vod, vznikají v půdě tzv. humifikačními pochody a z půdy jsou vyplavovány do povrchových vod. Huminové látky nejsou z hygienického hlediska závadné, protože ve vodném prostředí tvoří hydrofilní micelární koloidy, biologicky obtížně rozložitelné. Z důvodu možného vzniku trihalogenmethanů a komplexů s těžkými kovy je třeba věnovat pozornost jak ochraně povrchových vod, tak také intenzifikaci a optimalizaci technologických procesů používaných při úpravě vody. Huminové látky patří mezi složky způsobující zákal vod. Jednou z nejčastěji používaných metod na odstranění huminových látek a zákalu je koagulace s následnou sedimentací. Proces koagulace spočívá v dávkování hlinitých nebo železitých solí za vzniku příslušných hydroxidů, které vytvářejí s nečistotami koloidní povahy (huminové látky, zákalotvorné látky) separovatelné vločky. Koagulace je ovlivněna celou řadou faktorů, zejména teplotou, hodnotou pH, obsahem solí a dávkou koagulantu. Proto se, a to nejen ve vodárenství, začal aplikovat biopolymerní koagulant chitosan, který je díky svým vlastnostem šetrný k životnímu prostředí a představuje vhodnou náhradu běžně používaných koagulantů.

Za kontaminující složky vodního prostředí lze považovat syntetická farmaka a fytofarmaka, která vlivem vývoje a produkce nových léčiv stále častěji pronikají do životního prostředí a představují závažné kontaminanty především vodních ekosystémů. Tyto biologicky aktivní látky ovlivňují převážně přírodní ekosystémy, především potravní řetězce. V důsledku toho se stala velkým problémem postupně vznikající rezistence patogenních organismů vůči těmto látkám. Běžnými biologickými čistícími procesy jsou tyto látky velmi těžko rozložitelné; kromě toho negativně ovlivňují bakteriální mikrobiotu čistíren odpadních vod, které pak vykazují nižší efektivitu celého procesu čištění. Voda z čistíren odpadních vod je vypouštěna do recipientu, čímž se rezidua léčiv stávají problémem i na úpravách vody. Ve vodách se nejčastěji vyskytují rezidua antibiotik, analgetik a hormonálních přípravků. Z environmentálního hlediska lze konstatovat, že prioritním negativním účinkem většiny léčiv je jejich vysoce toxický efekt pro vodní organismy, který může vést až k narušení ekologické rovnováhy. Proto je velmi důležitým úkolem pracovníků výzkumné základny v oblasti vodního hospodářství vývoj nových technologií umožňujících maximální odstranění farmak z odpadních i povrchových vod.

TEORETICKÁ ČÁST

1 Vybrané organické složky vodního prostředí

Organické látky obsažené ve vodách mohou být původu přírodního nebo antropogenního. Mezi přírodní organické znečištění lze zařadit výluhy z půdy a sedimentů (humus, výluhy z listů a tlejícího dřeva), dále produkty života rostlinných a živočišných organismů a bakterií. Většinou jsou to látky biogenního původu, tzv. huminové látky. Organické látky antropogenního původu pocházejí především ze splaškových vod, dále z odpadů ze zemědělství, ze skládek a rovněž mohou vznikat při úpravě vody chlorací.

Z hygienického i vodohospodářského hlediska je nutné rozdělovat látky na ty, které podléhají biologickému rozkladu ve vodách a při čištění odpadních vod a na látky tzv. biochemicky rezistentní, tj. biologicky těžko rozložitelné. Ty se mohou hromadit především v hydrosféře a v půdě. Do této skupiny patří například polyhalogenované organické látky, ligninsulfonaminy, polyaromatické a polycyklické uhlovodíky, bifenyly, pesticidy, tensidy, komplexotvorné látky aj. Znečištění vod biologicky těžko rozložitelnými látkami je nežádoucí, protože tyto látky jen pomalu podléhají biologickým procesům probíhajícím v podzemních, povrchových a odpadních vodách; v důsledku toho mohou přecházet až do pitné vody [1].

Organické látky obsažené v přírodních, lidskou činností nekontaminovaných vodách, jsou tvořeny vodními živými organismy, zbytky jejich odumřelých těl a produkty jejich metabolismu, a to ve formě rozpuštěné, koloidní i nerozpuštěné. Vody povrchové obsahují, v porovnání s vodami podzemními, podstatně větší koncentrace organických látek. Jejich obsah je rozdílný, a to v závislosti na biosféře, která je jejich zdrojem. Tyto organické látky jsou rozkládány mikrobiálními procesy, které se nazývají samočištěním. Rozhodujícím faktorem je v tomto případě kyslík, který určuje, jaké organismy se v samočisticím procesu uplatní a jaký bude jeho průběh i výsledek. Procesy probíhající v přítomnosti kyslíku jsou podstatně rychlejší než bezkyslíkaté procesy anaerobní, jejichž produkty jsou vesměs hnilobné a zapáchající. Ke vzniku hnilobných a zapáchajících produktů dochází především v povrchových vodách, které jsou extrémně znečištěné odpadními vodami obsahujícími vysoké koncentrace organických látek. Rychlý rozklad organických látek vzniká převážně působením mikroorganismů; pokud jsou zvláště příznivé teplotní podmínky, způsobuje tento mikrobiální rozklad výrazný úbytek kyslíku, který nestačí být nahrazen kyslíkem z ovzduší. Při samočištění se uplatňují zejména ty procesy, jejichž výsledkem je především mineralizace organické hmoty. Pro kvalitu povrchové vody je důležité, aby v ní byla udržena určitá koncentrace rozpuštěného kyslíku. Koncentrace kyslíku je nejvíce ovlivněna nadměrnou přítomností organických látek, které jsou rozkládány a způsobují kyslíkový deficit. Proto je nezbytné, aby koncentrace organického znečištění byla limitována, viz tabulka 1.

Vzhledem k různorodosti organických látek obsažených ve vodách se stanovuje především jejich sumární koncentrace (např. $CHSK_{Cr}$, $CHSK_{Mn}$, BSK_5) nebo koncentrace určité charakteristické skupiny těchto látek (tensidy, fenoly atd.). K běžným organickým sloučeninám obsaženým v povrchové vodě, které ji dodávají žlutohnědé zbarvení, patří huminové látky [2].

Tab. 1 Limitní koncentrace organických látek a rozpuštěného kyslíku ve vodách [3]

Ukazatel	Rozměr	Ostatní toky	Vodárenské toky	Pitná voda	
BSK ₅	mg.l ⁻¹	8	4	-	
CHSK _{Cr}		50	20	8	IH
CHSK _{Mn}		20	8	3	MH
Rozp. O ₂		> 4	> 6	-	

1.1 Huminové látky

1.1.1 Rozdělení a formy výskytu

Syntetickými a rozkladnými procesy se z odumřelé rostlinné a živočišné hmoty v půdě tvoří tzv. humus, což je amorfni, tmavě zbarvená organická složka půdy.

Je známo, že se humifikuje asi polovina primární organické hmoty, zbytek se mineralizuje. Rozeznává se půdní a vodní humus, které se podstatně liší svým složením. Vodní humus vzniká rozkladem vodních rostlin a planktonu; jeho složení závisí také na jeho původu (tekoucí nebo stojaté vody). Kromě rozkladných procesů probíhají v životním prostředí také syntézy, především polymerace a kondenzace. Uvádí se, že půdní humus je více stabilizován než vodní humus.

Humus se hromadí v půdě, rašelinistích a dnových sedimentech, odkud rozpustné podíly přecházejí do povrchových a podzemních vod. Největší obsah humusu má rašelina (40 % až 55 %). Při humifikačních pochodech nejdříve vznikají ve vodě částečně rozpustné huminové látky a nakonec nerozpustné huminy, které již nemají žádný vodohospodářský význam [1]. Huminové látky (HL) lze z vody izolovat a následně dělit na základě různé rozpustnosti v kyselém a alkalickém prostředí. Pro tyto účely je využívána převážně sloupcová chromatografie. Ve vodě rozpustné huminové látky se dále rozdělují, a to na základě rozpustnosti v kyselém a alkalickém prostředí a v ethanolu na huminové kyseliny (HK) a fulvokyseliny (FK). Hranice mezi nimi je však značně variabilní. Huminové látky lze na základě chemických a fyzikálně-chemických vlastností rozdělit na humusové kyseliny, huminy a humusové uhlí.

1.1.2 Složení a struktura

Huminové látky patří mezi vysokomolekulární cyklické sloučeniny aromatického charakteru. Řadí se mezi polyfenoly a polykarboxylové kyseliny. HL vyskytující se ve vodách mívají relativní molekulovou hmotnost v rozmezí stovek až deseti tisíců a obsahují v průměru asi 50 % organického uhlíku, dále kyslík, vodík a dusík. Zastoupení kyslíku ve fulvokyselinách je výrazně větší než v huminových kyselinách.

Z fyzikálně-chemického hlediska se huminové látky rozpustné ve vodě chovají jako hydrofilní koloidy o různém stupni disperzity. V přírodních vodách mají koloidní částice záporný náboj a izoelektrický bod leží v kyselé oblasti. V silně alkalickém prostředí tvoří většinou pravé roztoky.

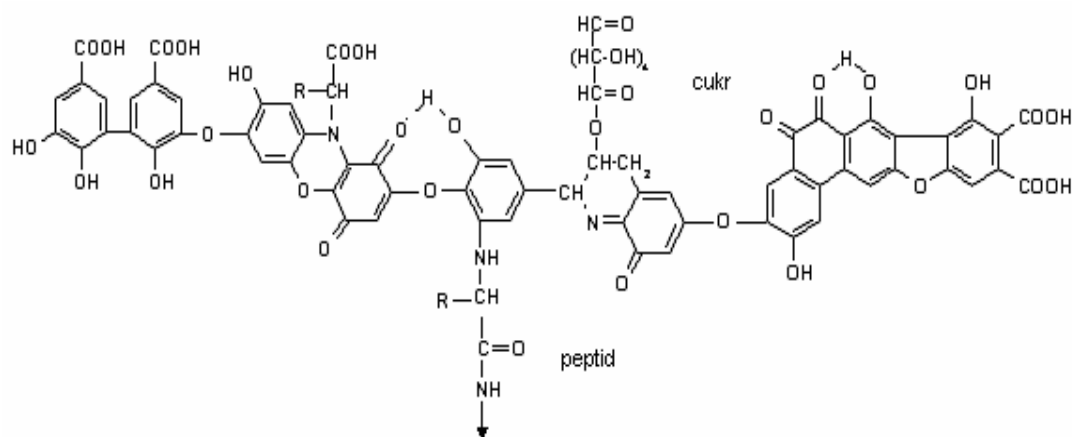
Okyselením roztoků huminových kyselin dochází k asociaci jednotlivých molekul a k vytváření agregátů s různým obsahem primárních částic. Fulvokyseliny se okyselením roztoku do hodnoty pH 1 nesrážejí.

Tab. 2 Elementární složení huminových látek v přírodních vodách [1]

Prvek	Fulvokyseliny	Huminové kyseliny
C [%]	46,0	57,0
O [%]	48,6	37,1
H [%]	4,0	4,4
N [%]	1,2	2,0
O : C	1,056	0,651
H : C	0,087	0,077
N : C	0,026	0,035

Základní strukturní jednotkou huminových látek jsou převážně polycyklické aromatické sloučeniny s bočními alifatickými řetězci a hydrofilními skupinami vázanými na jádře i v postranním řetězci. Kromě aromatických jader byly zjištěny i chinoidní struktury, které jsou spolu s hydroxyskupinami příčinou jejich oxidačně-redukčních vlastností, a dále dusíkaté heterocyklické sloučeniny aj.

I přes rozsáhlé výzkumy není struktura huminových látek dosud přesně známa, názory jednotlivých autorů se v publikacích dokonce značně rozcházejí [4]. Fulvokyselinám a huminovým kyselinám se připisují různé hypotetické vzorce, protože se jedná o směs různých látek, které nelze zcela jednoznačně identifikovat. Tyto vzorce zejména vystihují postavení skupin COOH a OH v molekule, které částečně ovlivňují chemické chování huminových látek, obr. 1 [1].



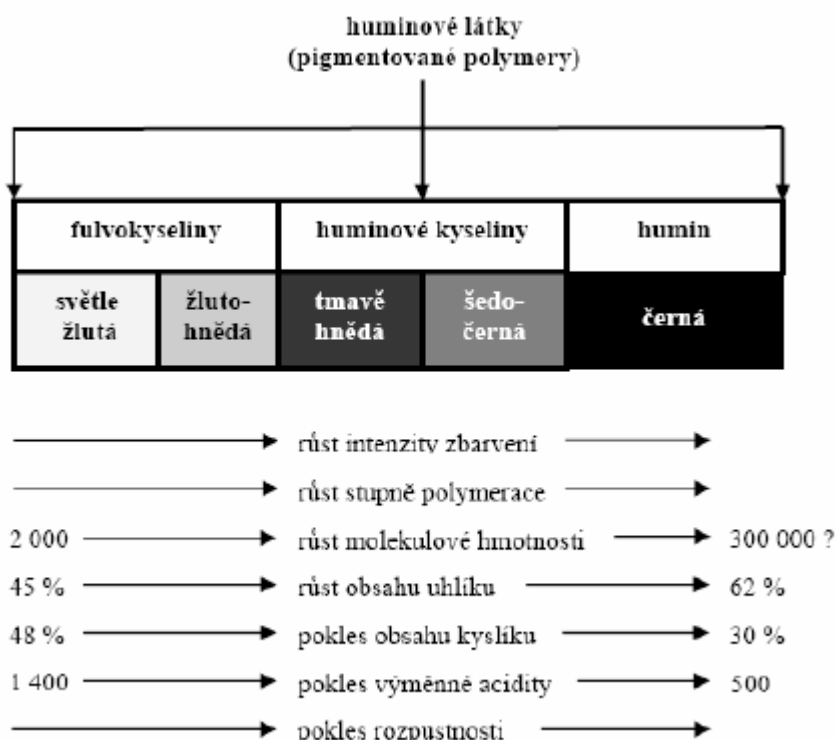
Obr. 1 Stevensonův model struktury huminové kyseliny[1]

Charakteristické jsou hlavně karboxylové a fenolové skupiny (případně alkoholické), které jsou příčinou kyselosti, komplexační a sorpční kapacity a polárního charakteru huminových látek. V molekule huminových kyselin je obsaženo 4 až 5 karboxylových skupin a 3 až 4 fenolové skupiny. Průměrné zastoupení funkčních skupin v huminových kyselinách a fulvokyselinách je popsáno v tab. 3.

Tab. 3 Průměrné zastoupení funkčních skupin v huminových kyselinách a fulvokyselinách [4]

Funkční skupiny	Huminové kyseliny	Fulvokyseliny
- COOH	4,4	8,1
- OH	3,3	3,9
- OH (R)	1,9	4,0
= C = O	1,2	1,4
- O - CH ₃	0,3	0,4

Fulvokyseliny jsou frakce huminových látek, které jsou rozpustné ve vodě v celém rozsahu hodnot pH. Zůstávají v roztoku po kyselém vysrážení huminových kyselin, liší se nižší relativní molekulovou hmotností (průměrná hodnota asi 700), vyšším obsahem kyslíku v molekule, větším počtem karboxylových skupin než fenolových skupin, kyselejším charakterem, méně aromatickým charakterem a lepší rozpustností ve vodě. Proto fulvokyseliny mezi huminovými látkami ve vodě převládají. Fulvokyseliny jsou převážně zbarveny žlutě až světle hnědě a huminové kyseliny mají vesměs hnědé zbarvení; jejich fyzikálně-chemické vlastnosti jsou obdobné. Huminové kyseliny jsou nerozpustné ve vodě v kyselém prostředí (pH < 2), při větších hodnotách pH jsou však dobře rozpustné. Jsou hlavní extrahovatelnou složkou huminových látek. Huminy představují nerozpustnou frakci huminových látek a mají černou barvu.



Obr. 2 Schématické rozdělení huminových látek podle Stevensona [5]

1.1.3 Výskyt ve vodách

Huminové látky se vyskytují téměř ve všech přírodních vodách. Tvoří hlavní podíl organických látek obsažených v přírodních vodách Jižních Čech, Jeseníků a Českomoravské Vysočiny. Nejnižší koncentrace huminových látek v podzemních vodách dosahuje hodnot maximálně do $0,1 \text{ mg.l}^{-1}$, v povrchových vodách se pohybují koncentrace v jednotkách mg.l^{-1} . Ve vodách z rašelinišť kolísá koncentrace huminových látek v širokém rozmezí, obvykle v desítkách mg.l^{-1} ; v některých stojatých vodách lze však zjistit koncentrace až 500 mg.l^{-1} .

Vody z rašelinišť jsou charakteristické nízkou hodnotou pH (i pod 4), vysokou hodnotou CHSK_{Mn} , obvykle i relativně vyšší koncentrací železa, manganu a amoniakálního dusíku. Železo a mangan jsou přítomny v komplexní organické formě a ani v provzdušňované vodě se nemusí vylučovat jako hydratované oxidy. V důsledku toho vznikají problémy při odželezňování a odmanganování [1].

1.1.4 Vlastnosti a význam

Z důvodu obtížně definovaného složení huminových látek se jejich vlastnosti vztahují na hmotnost nebo látkové množství obsaženého organického uhlíku. Huminové látky obsahují asi 50 % organického uhlíku, i když se mění jejich relativní molekulová hmotnost a poměrné zastoupení funkčních skupin. Proto se koncentrace huminových látek ve vodách vyjadřuje jako koncentrace rozpuštěného organického uhlíku (dissolved organic carbon - DOC) v mg.l^{-1} .

Roztoky huminových kyselin mají v závislosti na koncentraci hodnoty pH okolo 3,5. Fulvokyseliny jsou kyselější než kyseliny huminové a jejich roztoky mohou mít podstatně nižší pH. V některých případech, a to u vod s velmi nízkou tlumivou kapacitou (schopnost tlumit změny hodnot pH po přidavku kyselin a zásad), musí být odlišen vliv antropogenní acidifikace přírodních vod minerálními kyselinami od kyselosti vyvolané huminovými látkami.

Huminové látky jsou dobře chemicky oxidovatelné. Hodnota chemické spotřeby kyslíku stanovené dichromanem draselným (CHSK_{Cr}) téměř odpovídá hodnotě teoretické spotřeby kyslíku (TSK). Hodnota chemické spotřeby kyslíku stanovené manganistanem draselným (CHSK_{Mn}) má hodnotu asi o polovinu až třetinu nižší než TSK. Z biochemického hlediska jsou huminové látky velmi rezistentní, jejich biologický rozklad není hodnotou biochemické spotřeby kyslíku (BSK_5) postižitelný. Proto HL nepodléhají procesu samočištění povrchových vod a neovlivňují kyslíkový režim.

Přítomnost huminových látek se projevuje žlutým až žlutohnědým zbarvením vody. Koncentrace huminových látek $2,5 \text{ mg.l}^{-1}$ odpovídá barvě vody 20 mg.l^{-1} Pt. Barva se mění s hodnotou pH vody v důsledku změny stupně disociace karboxylových skupin. Vody s větším zbarvením mají vyšší hodnotu pH, tj. vyšší stupeň disociace organických kyselin. Barevnost závisí i na složení huminových látek, a proto není obecně platný vztah mezi koncentrací huminových látek a barvou vody. Vzhledem k chemickému složení a přítomnosti chinoidních struktur mají huminové látky oxidačně-redukční vlastnosti. Je známo, že fulvokyseliny jsou silnějšími redukčními činidly než huminové kyseliny.

Přítomnost většího počtu karboxylových a fenolových skupin v ortho-poloze je příčinou komplexačních vlastností huminových látek. Kromě vazeb skupin na stejném aromatickém jádře jsou vazby i mezi hydroxylovými a karboxylovými skupinami na sousedních aromatických molekulách. Se vzrůstajícím pH se zvětšuje komplexační

kapacita, která umožňuje vazbu kovů na dvě sousední hydroxylové nebo karboxylové skupiny; v neutrálním a alkalickém prostředí dochází ke vzniku poměrně stabilních komplexů. Stabilita komplexu závisí nejen na hodnotě pH, ale také na koncentraci kovů a huminových látek. Kromě komplexace mohou být kovy vázány i pouhou sorpcí, zejména v případě, pokud jsou přítomny jako koloidy. Při komplexaci kovů huminovými látkami se snižuje jejich toxicita, usnadňuje jejich migrace v prostředí a ovlivňuje využitelnost různými organismy.

Kromě vlastní sorpční schopnosti tvoří huminové látky se složkami půdy různé sorpční půdní komplexy, především s jíly, kde vznikají jílovohumusové komplexy. Velký obsah huminových látek je obsažen v říčních sedimentech, které proto vykazují značnou sorpční a komplexační schopnost pro kovy i pro některé organické látky, např. pesticidy, PAH, PCB aj., což způsobuje jejich hromadění v sedimentu. Huminové látky mají schopnost se sorbovat na aktivním uhlí; tím však snižují jeho sorpční kapacitu pro zachyt jiných organických látek, což negativně ovlivňuje účinnost sorpce. Z tohoto důvodu byla pro předúpravu vody navržena např. membránová filtrace nebo ozonace. Při těchto procesech jsou molekuly huminových látek zmenšeny a zvětšeny jsou jejich polarity; v důsledku toho dochází ke snížení jejich schopnosti sorpce na aktivním uhlí, a to ve prospěch ostatních organických látek [1,6].

Mezi negativní vlivy huminových látek na jakost vody a její úpravu patří zvyšování intenzity zabarvení vody, zvyšování kyselosti vody, biochemická stabilita, komplexace kovů, tvorba trihalogenmethanů (THM) při chloraci vody, obtížná odstranitelnost nízkomolekulárních fulvokyselin koagulací a kompetitivní adsorpce na aktivním uhlí. Vzhledem k těmto vlivům jsou huminové látky v pitných, užitkových a provozních vodách nežádoucí. Mohou znehodnocovat kvalitu výrobků zabarvením, např. v textilním a papírenském průmyslu. Ze zdravotního hlediska je lze považovat za nezávadné, protože nevykazují akutní ani chronickou toxicitu. Při úpravě vody na vodu pitnou však nejsou nízkomolekulární látky odstranitelné koagulací. Při chloraci vody jsou HL štěpeny a vzniklé produkty chlorovány za tvorby látek jako je například chloroform CHCl_3 a další podobně zdravotně závadné sloučeniny, které se souborně nazývají trihalogenmethany, s indikační hodnotou $100 \mu\text{g.l}^{-1}$. Pro omezení vzniku chlorovaných uhlovodíků je zapotřebí snížit obsah huminových látek vhodnou úpravou vody. Pro některá průmyslová odvětví (např. bavlnářský, vlnářský, hedvábnický, lnářský a papírenský průmysl) jsou huminové látky zahrnuty v požadavku na hodnotu barvy vody. Zanedbatelná není ani agresivní vlastnost HL pro kovy a stavebniny, která je vyvolána především jejich kyselou reakcí, případně komplexačními vlastnostmi [1, 2].

1.1.5 Možnosti stanovení

K analytickému stanovení se používají metody přímé i nepřímé. Podstatou klasické přímé metody je ztmavnutí vody s obsahem huminových látek po alkalizaci. Stanovení je založeno na extrakci huminových látek z kyselého prostředí do pentanolu a následné reextrakci roztokem hydroxidu sodného. Intenzita zbarvení alkalické vodní fáze je úměrná koncentraci huminových látek. Měří se absorbance alkalického roztoku při vlnové délce 254 nm nebo 420 nm. Pro přepočet absorbance se používá empirický koeficient. Metoda je založena na předpokladu, že huminové látky jsou hlavní složkou rozpuštěných organických látek, které způsobují zabarvení přírodních vod.

Nejběžnějšími stanovovanými parametry zahrnujícími obsah organických látek, včetně látek huminových, jsou celkový (TOC) a rozpuštěný organický uhlík (DOC), případně chemická spotřeba kyslíku (CHSK). Po odstranění anorganického uhlíku se stanoví koncentrace rozpuštěného organického uhlíku. Huminové látky obsahují přibližně 50 % uhlíku, a proto se jejich koncentrace získává vynásobením hodnoty DOC v mg.l^{-1} dvěma. Nepřímé stanovení lze použít u vod, kde huminové látky zcela převládají. Jejich koncentrace se získá z hodnoty CHSK_{Mn} , která se vynásobí empirickým faktorem cca 1,2, stanoveným pro rašelinné vody v ČR [1, 7].

Celou řadu metod stanovení obsahu huminových látek v různých typech vod, především jejich charakterizaci, případně frakcionaci z hlediska molekulových hmotností, uvádí ve svých pracích Janoš [8-11].

K izolaci a frakcionaci huminových látek se používají separační metody. Frakcionace přispívá k jejich dalšímu zkoumání a k získání podstatných informací o struktuře a vlastnostech HL.

Plynová chromatografie s hmotnostní detekcí je používána k identifikaci produktů pyrolýzy nebo termochemolýzy huminových látek a je velmi vhodná pro zkoumání struktury huminových látek. Detailní charakterizaci huminových látek poskytuje kapilární zónová elektroforéza. Separační metody hrají důležitou roli při testování interakcí huminových látek s těžkými kovy a jinými chemickými polutanty a poskytují cenné informace o jejich vlastnostech a složení. Současný rychlý rozvoj v instrumentaci LC-MS umožňuje studovat vlastnosti huminových látek, např. stupeň molekularity, která poskytuje nový pohled na jejich molekulové uspořádání. Prostudování koloidních vlastností huminových látek a měření jejich molekulárních hmotností je nejdůležitější úlohou separačních metod. Téměř každá metoda používaná pro stanovení molekulární hmotnosti je na tyto látky aplikovatelná, včetně osmometrie, kryoskopie, viskozimetrie, rozptylu světla, rentgenového rozptylu a moderních tandemových technik MS-MS. Rozsáhlé rozmezí molekulárních hmotností huminových látek je dáno nejen jejich velkou rozmanitostí a disperzitou, ale rovněž je důsledkem omezené srovnatelnosti výsledků získaných různými metodami, které jsou často založené na různých fyzikálních principech. Systematické a spolehlivé porovnání různých metod, aplikované na dobře definované huminové látky, je pouze vzácně publikováno [8].

Sekundární strukturu huminových látek lze modelovat na počítači pomocí primárních stavebních jednotek (jednoduché organické kyseliny). K potvrzení takto navržené struktury se následně využívá metody spektroskopie nebo NMR [12]. Představa o jejich struktuře již byla popsána v mnoha studiích [13-18].

Izolace a frakcionace

Huminové látky jsou obvykle rozděleny podle jejich rozpustnosti na huminové kyseliny a fulvokyseliny. Mezi HK patří vysokomolekulární organické látky, které jsou rozpustné v alkalických roztocích (např. v $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ NaOH) a nerozpustné v kyselých roztocích (pH 1-2). Naopak bylo prokázáno, že FK zahrnují organické látky nespecifického složení s nižší molekulovou hmotností, které jsou rozpustné v celém rozmezí hodnot pH. Nerozpustná část organických látek přítomných v půdách a sedimentech se nazývá huminy. Huminové látky mohou být izolovány jako skupina z vodných roztoků po okyselení na pH okolo 2 (potlačení disociace kyselých funkčních skupin HL), a to buď extrakcí do nepolárních rozpouštědel, nebo častěji sorpcí na neiontových sorbentech.

Extrakce kapalina – kapalina nebo extrakce na pevných fázích jsou rovněž používány, a to ke stanovení celkového obsahu HL ve vodě [15, 19, 20].

Silně alkalická extrakční činidla, tj. běžné vodné roztoky NaOH, jsou používány na izolaci huminových látek z půd a sedimentů, případně z uhlí nebo rašeliny. Někdy se také používá alkalický pyrofosfát nebo směs pyrofosfátu a NaOH. V tomto případě však lze předpokládat, že může být změněna povaha HL během extrakce s pyrofosfátem, a proto je NaOH doporučován speciálně pro extrakci huminových látek z rašeliny. Dalšími čistící kroky k získání huminových kyselin a fulvokyselin je například opakované srážení a odstranění anorganických nečistot směsí kyselin HCl/HF [19-21].

Huminové látky přírodních vod jsou často izolovány standardizovanými metodami, které využívají sorpce okyselených roztoků HL na neiontových makroporézních sorbentech. Těmito sorbenty mohou být např. různě hydrofobní a síťované styrendivinylbenzenové nebo methylnmethakrylátové kopolymery označované zkratkou XAD. Srovnání a využití různých XAD sorbentů je již publikováno v několika pracích [22-26].

Standardní metody s XAD využívají i jiné sorbenty. Sorpce na slabých aniontových měničích, jako je diethylaminoethyl (DEAE)-celulosa, se zdá být vhodnou technikou pro izolaci HL z velkých objemů vody. Tato metoda má, a to v porovnání s metodami využívajícími makroporézní pryskyřici, několik výhod. Například bylo prokázáno, že sorpce probíhá rychleji a nevyžaduje okyselení vodných vzorků [27, 28].

Rozdíl ve velikosti molekul huminových látek může být využit pro jejich frakcionaci. Například ultrafiltrace řadou membrán poskytuje rozdělení HL do pěti frakcí o různých molekulárních hmotnostech, které se liší v obsahu funkčních skupin, aromatických jader apod. Membránová separace se používá především v kombinaci s ultracentrifugací, a to pro frakcionaci půdních HL podle jejich molekulové velikosti [23, 29].

Frakcionace může být založena také na rozdílné hydrofobitě huminových látek různého původu [30].

Kapalinová chromatografie, chromatografie stérické vyluky/gelová permeační chromatografie

Ke stanovení celkového obsahu huminových látek v různých typech vzorků se používá, kromě standardizované extrakce kapalina-kapalina, kapalinová chromatografie s reversními (obrácenými) fázemi RP-HPLC. Tato stanovení však nejsou velmi často vyžadována, a proto jejich aplikace není příliš významná. Při stanovení HL ve vzorcích odebraných ze životního prostředí se používá nerezová kolona se silikagelem, naplněná různými chemicky vázanými stacionárními fázemi; nejčastěji se jedná o vázaný oktadecyl. Pro stanovení koncentrací a molekulárních hmotností HL v říční vodě se používá fluorescenční detekce [31].

Metodou RP-HPLC byly zjišťovány výsledné degradační produkty oxidace HL a ligninu, např. ve vodách a sulfátových odtocích z celulózek a také v alkoholických nápojích. Většinou však systém s obrácenými fázemi neposkytoval účinnou frakcionaci HL a provedená chromatografická analýza nevedla k žádné podstatné informaci, na základě které by bylo možno určit jednoznačně strukturu analyzovaných látek.

V chemii huminových látek je pravděpodobně nejvýznamnější metodou gelová permeační chromatografie (GPC/SEC), která je založena na principu dělení směsi podle velikosti jejich molekul. GPC je zejména používána pro charakterizaci vodních a půdních

huminových látek (stanovení molekulové hmotnosti) nebo pro předběžnou frakcionaci látek prováděnou před další analýzou pomocí separačních metod [32].

Nutno však upozornit na to, že velikost molekul huminových látek souvisí nejen s jejich hmotností, ale může být ovlivněna i mnoha jinými faktory, zejména hodnotou pH. Bylo již jednoznačně prokázáno, že mnoho funkčních skupin přítomných v molekule HL je disociováno/protonizováno podle pH prostředí. Proto může mít molekula o určité hmotnosti deklarovanou různou velikost; závisí to nejen na okolním prostředí, ale rovněž na experimentálních podmínkách použité GPC/SEC.

Proto nelze touto metodou stanovit skutečné hodnoty molekulárních hmotností huminových látek [33, 34]. Nejběžněji používanou stacionární fází pro GPC jsou gely Sephadex [35, 36], detekční metodou převážně UV-VIS spektrofotometrie, a to vzhledem ke své nenáročnosti a vyhovující citlivosti. V nejjednodušším uspořádání jsou HL detekovány při jedné vlnové délce, a to obvykle v ultrafialové oblasti. Další užitečné informace o struktuře huminových látek mohou být získány zaznamenáním celého UV-VIS spektra jednotlivých frakcí nebo použitím detektoru diodového pole (DAD) [37, 38]. Kromě UV-VIS detekce se po frakcionaci huminových látek gelovou permeační chromatografií běžně používá fluorescenční detekce. GPC chromatografie může být rovněž využita pro detekci rozpuštěného organického uhlíku, jak již bylo prezentováno v několika publikacích [39, 40]. Výhody i nevýhody gelové permeační chromatografie byly již detailně popsány, ačkoliv separační účinnost je ve vysokoúčinné GPC/SEC podstatně zvýšena, vyskytují se často problémy spojené s kalibrací kolony a vyhodnocením elučních křivek [10, 41].

Podstatně vhodnějším analytickým postupem je nedávno zavedená detekční metoda využívající rozptylu laserového světla MALS (multi-angle light scattering), která nejenže nastínila nové perspektivy, které jsou optimální pro stanovení polymerních látek, ale současně napomohla vyřešit také problémy spojené s kalibrací. Principem progresivní techniky MALS je možnost měřit intenzitu rozptýleného laserového světla emitovaného molekulami současně při několika různých úhlech. Kombinace SEC a MALS detekce umožňuje přímé stanovení velikosti molekul bez kalibrace SEC kolony. SEC-MALS je metoda, která je v poslední době používána především pro charakterizaci HL [42].

Elektromigrační metody

Pro analýzu přírodních polymerních látek v roztocích jsou tradičně využívány techniky migrace elektricky nabitých částic nebo iontů, které vznikají v důsledku elektrického pole působícího mezi anodou a katodou (elektroforetické metody). Možnost častějšího využití elektroforetické separace odstartovala v této oblasti analýz aplikace úzkých kapilár (kapilární elektroforéza - CE). Separace byly prováděny v různých nosných médiích, jakými jsou například papír nebo gel, a to buď v jednom tlumivém roztoku (zonální elektroforéza), nebo ve složitěji upravených tlumivých roztocích (disková elektroforéza, izotachoforéza) [43]. Papírová elektroforéza byla použita pro stanovení HL pouze ve výjimečných případech, zatímco gelová elektroforéza se stala poměrně populární a je stále využívána jak na separaci, tak k charakterizaci těchto látek [44].

Pro kontrolu čistoty frakcí huminových kyselin, získaných technikou SEC nebo ultrafiltrací, je vhodná gelová elektroforéza s polyakrylamidem. Porovnáme-li separaci huminových látek izolovaných z vody, která byla provedena různými elektroforetickými technikami, jmenovitě elektroforézou vodných roztoků, kapilární gelovou elektroforézou,

isoelektrickou fokusací a micelární elektrokinetickou chromatografií, jeví se jako nejvhodnější isoelektrická fokusace v ultratenké vrstvě polyakrylamidu [14, 45-50].

Studium struktury HL pomocí pyrolyzní plynové chromatografie spojené s hmotnostní spektrometrií

Makromolekulární sloučeniny, mezi které HL patří, nelze přímo analyzovat plynovou chromatografií; prioritně je nutno provést jejich převedení na vhodnější nízkomolekulární produkty. Bylo již sice ověřováno několik analytických postupů, avšak optimální metodou pro tato stanovení je pyrolyzní plynová chromatografie spojená s hmotnostní spektrometrií (Py-GC-MS), při které dochází ke kombinaci vysoké separační účinnosti plynové chromatografie s identifikační silou hmotnostní detekce. Technika Py-GC-MS poskytuje detailní informace o struktuře huminových látek. Přítomnost polárních funkčních skupin (-COOH, -OH) obsažených v HL je určitým omezením této selektivní techniky. Problematika analytické pyrolýzy huminových látek je detailně diskutována v těchto publikacích [51-56]. Ačkoli Py-GC-MS a její modifikace není dokonalá, je dosud pravděpodobně nejvhodnější technikou využívanou pro zjišťování struktury HL. Po zavedení techniky simultánní pyrolýzy s následnou methylací polárních skupin, kdy bylo jako derivatizační činidlo použito TMAH (tetramethylammonium hydroxid), bylo odstraněno zmiňované omezení. Silně bazický TMAH se nechová pouze jako čisté methylační činidlo, ale rovněž podporuje hydrolytické štěpení vazby esterů a etherů, a to dokonce i při nízkých teplotách. Z toho vyplývá, že celkový degradační mechanismus může být podobný spíše termochemolýze než pyrolýze. TMAH-termochemolýza-Py-GC-MS byla již použita pro charakterizaci huminových kyselin izolovaných z uhlí a rašeliny [52].

Py-GC-MS bývá často kombinována s jinými moderními technikami, např. nukleární magnetickou rezonancí nebo isoelektrickou fokusací. Kombinace několika technik umožňuje například získat informace o stupni humifikace organických látek v různých typech půd [53-56].

Rychlý rozvoj analytických postupů probíhajících v rámci instrumentace pro hmotnostní spektrometrii a zavedení ionizace prováděné za atmosférického tlaku (atmospheric pressure ionization mass spectrometry – API-MS) změnil aplikaci LC-MS. Speciální ionizace elektrosprejem (ESI) a ionizace za atmosférického tlaku jsou často používány v environmentální analýze [57]. LC-MS je vhodnější pro analýzu polárních sloučenin než GC-MS a může být používána na strukturní analýzu HL na molekulové úrovni.

1.2 Léčiva

1.2.1 Historie

Výskyt a osud farmaceutických sloučenin přítomných ve vodním prostředí patří v současnosti mezi problémy nejčastěji řešené v environmentální chemii a analýze. První studie, v rámci které byla detekována léčiva přítomná v odpadní vodě, byla provedena v čistírně odpadních vod v Kansas City (USA) v polovině 70.let. Tehdy byl tento problém ignorován s vysvětlením, že při měření patrně došlo k omylu, protože si vědci nedovedli výskyt léčiv ve vodách vysvětlit.

Později, v roce 1992, byla zjišťována přítomnost herbicidu v jezerní vodě ve Švýcarsku. Při analýzách byla prokázána přítomnost další dosud neidentifikovatelné látky. Následně bylo zjištěno, že touto neznámou látkou byla klobfibrová kyselina, široce užívaná účinná látka, která je přítomná v léčivech aplikovaných pro snižování hladiny cholesterolu. V současnosti jsou po celém světě řešeny studie hodnotící výskyt léčiv ve vodách [58,59].

1.2.2 Průnik léčiv do vodního prostředí

- Léčiva se dostanou do odpadních vod např. likvidací nepoužitých léčiv; v průběhu čištění v čistírnách odpadních vod (ČOV) nejsou zcela eliminovány a bývají vypuštěny do recipientů.
- Léčiva se při putování lidským tělem částečně přemění a následně se vyloučí. Některá z nich mohou konjugovat s polárními molekulami a tyto konjugáty se potom v ČOV rozloží na původní formu léčiv a jsou dále uvolňovány do vodního prostředí.
- Některá léčiva nejsou vůbec schopná rozkladu během čištění odpadních vod, ani v jiných složkách životního prostředí. Neustále kolují životním prostředím a těžko se degradují.
- Veterinární léčiva se mohou do vodních zdrojů dostat z výkalů dobytka léčeného farmaky nebo konzumací krmné směsi s přísadami léčiv. To platí zejména pro vodní ekosystém při chovu ryb.
- Zdrojem znečištění mohou být také splachy z luk, které jsou užívány jako pastviny a mohl zde být umístěn dobytek léčený farmaky, případně z polí, na kterých se používá hnůj pocházející od těchto zvířat. Dalším zdrojem může být upravený kal z ČOV, pokud byl na pole aplikován.
- Léčiva mohou také prosakovat ze skládek odpadů nebo z výrobních závodů; takovým způsobem mohou kontaminovat podloží a následně také vodní zdroje nacházející se v jejich blízkém okolí [58, 60].

1.2.3 Nebezpečí léčiv ve vodě

Léčiva se ve vodním prostředí vyskytují v nízkých koncentracích, přesto však mohou způsobit závažné problémy lidem, zvířatům a celému ekosystému. Vliv na člověka nebyl dosud zcela objasněn; k tomu by bylo zapotřebí provádět dlouholeté toxikologické sledování účinků, a to při chronické expozici. Vstupy vody kontaminované léčivy můžeme rozdělit na přímé (pití) nebo nepřímé; u nepřímých vstupů se jedná nejen o tělesný kontakt (sprchování, koupání), ale zejména o příjem potravou; například konzumace rostlin zavlažovaných odpadní vodou, případně rostoucích na půdě kontaminované kaly z ČOV. Dosud provedené průzkumy ukazují

na to, že běžná konzumace (dávka $2\text{ l}\cdot\text{den}^{-1}$) kontaminované vody by za celý život nezpůsobila kumulaci stejného množství léčiv, jaké je uvedeno v jedné předepsané dávce. Reakce na léčiva vyskytující se ve velmi nízkých koncentracích může být různá, protože vždy záleží na zdravotním stavu daného organismu. Na vstřebávání a kumulaci léčiv má vliv pohlaví, stáří, aktuální zdravotní stav, citlivost, alergie, užívané léky apod. Závažným problémem je rovněž vzrůstající rezistence k nejrůznějším léčivům, která se touto cestou mohou velmi rychle šířit [59].

1.2.4 Výskyt ve vodách

Osud farmak vyskytujících se ve vodním prostředí je pravděpodobně stejný jako u klasických xenobiotik:

- Sloučeniny jsou mineralizovány na oxid uhličitý a vodu.
- Sloučeniny nejsou snadno rozložitelné, protože jsou lipofilní a částečně se zadržují v sedimentu a v kalu.
- Sloučeniny jsou metabolizovány na více hydrofilní molekuly, které v průběhu čištění procházejí čistírnou odpadních vod a ústí do recipientu (řeka).

Farmaka jsou detekována v podzemní a povrchové vodě, pitné a mořské vodě, sedimentech a také v půdě. V životním prostředí mohou být toxická prakticky na všech úrovních biologického systému, tj. buňky, orgány, organismy, populace, ekosystémy aj. Kromě toxického účinku mohou určitá farmaka, zejména antibiotika, působit v daném ekosystému dlouhou dobu a v důsledku toho mohou způsobit nevratnou změnu genomu mikroorganismů [61].

Vzhledem k výskytu jednotlivých farmak v konkrétních typech vod je proto nezbytné nejprve provádět monitoring. Odběr vody a následná analýza se provádí především s povrchovými vodami, dále na úpravnách vody a samozřejmě rovněž na jednotlivých stupních čištění v ČOV a také na odtocích vyčištěné odpadní vody z čistíren odpadních vod [62].

Klofibrová kyselina, což je aktivní metabolit klofibrátu, regulátoru krevních tuků, byla detekována ve vodách ve Švýcarsku a v Německu již v 70. letech. V Německu byla zjištěna v podzemních vodách v koncentracích dosahujících až $4\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Ve vzorcích pitné vody odebrané v Berlíně byly stanoveny jeho koncentrace až ve výši $270\text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$. Kromě toho byl tento metabolit identifikován a kvantifikován ve vodách pocházejících ze švýcarských jezer, dále v mořské vodě pocházející ze Severního moře, a to v koncentracích pohybujících se řádově v $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$. V laboratorních podmínkách byla prokázána schopnost této kyseliny prosakovat půdou, přestože kyselina nevykazovala téměř žádnou sorpci na půdu. Karbamazepin, patřící do skupiny antiepileptik, byl v Německu běžně zjišťován v různých vodách; v povrchových vodách dosahovaly jeho koncentrace až $1075\text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$, v podzemních vodách až $1,1\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Prováděný výzkum prokázal, že technologie použitá v ČOV při čištění odpadní vody je naprosto neefektivní, pokud máme v úmyslu odstraňovat také karbamazepin [58].

Analgetika

Lékové formy s obsahem kyseliny acetylsalicylové (ASA) patří mezi nejprodávanější a nejpoužívanější léčiva. V německých odpadních vodách byla ASA zjišťována v průměrných koncentracích $0,22\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. V povrchových vodách vykazovala tato stanovení vesměs hodnot

pod mezí stanovitelnosti použitých metod. Bylo zjištěno, že ASA může snadno podléhat degradaci prostřednictvím deacetylizace za vzniku své aktivnější formy. Účinná látka, včetně metabolitů, byla analyzována ve vodě odebrané na přítocích do ČOV, a to v koncentracích pohybujících se kolem $5 \mu\text{g.l}^{-1}$. Ve vodě odebrané na odtocích vody z ČOV bylo prokázáno, že v tomto případě již dochází ke zcela efektivnímu odstranění těchto sledovaných analytů, protože v recipientech byla kyselina salicylová detekována pouze v nízkých koncentracích.

Dalším účinnou látkou obsaženou ve větším množství lékových forem, která je na ČOV úspěšně odstraňovaná, je acetaminofen. Tento analyt byl v německých odpadních vodách identifikován pouze v 10 %, a to na odtocích odpadní vody z ČOV do řek. Jiná studie, publikovaná v USA uvádí, že na ČOV došlo k odstranění až 17 % acetoaminofenu na odtoku odpadní vody.

Jiným často identifikovaným léčivem vyskytujícím se v povrchových a odpadních vodách je diklofenak, který můžeme zařadit mezi nejzávažnější a nejčastěji se vyskytující rezidua léčiv detekovaná ve vodním ekosystému v Evropě i v USA. V Německu byla zjištěna jeho průměrná koncentrace na úrovni $3,02 \mu\text{g.l}^{-1}$ na přítoku a $2,51 \mu\text{g.l}^{-1}$ odtoku z ČOV. Účinnost odstranění se v různých studiích liší a převážně se pohybuje v rozmezí od 17 % do 69 %. V pitné vodě byl diklofenak detekován pouze ve stopovém množství; nutno však upozornit na to, že může podléhat degradaci slunečním světlem. Kromě toho bylo prokázáno, že diklofenak je z vody účinně odstraňován pomocí ozonace a membránové filtrace.

Vliv procesu čištění na odstranění reziduí z povrchových a odpadních vod byl zjišťován u dalšího často sledovaného analgetika, kterým je ibuprofen. Ibuprofen degraduje v těle na hydroxyl- a karboxy- ibuprofen a na karboxyhydratropovou kyselinu; tyto degradační produkty byly společně s ibuprofenem detekovány v odpadní vodě. Současně bylo prokázáno, že při čištění odpadní vody je významněji odstraňován karboxy - metabolit, v porovnání s hydroxy - metabolitem.

Antibiotika

Nesnadná detekce antibiotik ve vodách souvisí převážně s vlastností penicilinu snadno hydrolyzovat a s možností tetracyklinu precipitovat v přítomnosti kationtů, zejména Ca^{2+} , který se hromadí v odpadních kalech, případně v sedimentech. Přesto byla rezidua některých antibiotik tohoto typu prokázána na odtocích z ČOV; konkrétně ve Švýcarsku se jednalo o účinné látky profloxacin ($249 - 405 \text{ ng.l}^{-1}$) a norfloxacin ($45 - 120 \text{ ng.l}^{-1}$). Antibiotika byla také analyzována v odpadních vodách odebraných z ČOV situovaných v areálu nemocnic [58].

1.2.5 Možnosti stanovení léčiv

Pro generování přesných a správných výsledků je nutnou podmínkou odběr vzorků, který musí být proveden tak, aby byl příslušný vzorek reprezentativní. Vzorky by neměly obsahovat suspendované částice, které je nutné z vody odstranit; k tomu se nejčastěji používá filtrace prováděná buď pomocí nylonových membránových filtrů ($0,45 \mu\text{m}$) nebo pomocí křemenných filtrů ($0,4 \mu\text{m}$). Kromě toho lze před filtrací vzorků vody pocházející z přítoku na ČOV zařadit centrifugaci. Jestliže není bezprostředně po odběru provedena extrakce, musí být vzorky uchovány ve tmě, při teplotě 4°C . Pokud není možné analýzu provést do 12 až 24 hodin po ukončení vzorkování, je nutné vzorky konzervovat přidávkou 1 % roztoku formaldehydu a skladovat ve tmě při 4°C , a to až do provedení analýzy [63-65].

Dalším důležitým krokem preanalytické úpravy vzorku je lyofilizace nebo extrakce. Lyofilizace je založena na sušení pomocí vymrazování; bylo zjištěno, že výtěžnost tohoto postupu byla větší až 80 %, což bylo z hlediska výtěžnosti lepší, než pro porovnání prováděná extrakce na tuhou fázi (Solid Phase Extraction – SPE) [66].

Extrakce se běžně používá k izolaci analytu z dané matrice. Rozeznáváme několik druhů extrakcí, používaných pro stanovení reziduí léčiv ve vodách, a to především extrakci na tuhou fázi, mikroextrakci na tuhou fázi, extrakci z kapaliny do kapaliny, extrakci plynem a mikrovlnnou extrakci. Pro stanovení reziduí penicilinových a β -laktamových antibiotik je nejčastěji aplikována extrakce na tuhou fázi. Jednou z dalších vhodných extrakčních postupů je sonikace (Ultrasonic Solvent Extraction - USE) [63-65, 67].

K vlastní identifikaci a kvantifikaci antibiotik přítomných ve vodách lze použít kapalinovou chromatografií (HPLC) i plynovou chromatografií (GC). Pokud zvolíme plynovou chromatografii, obvykle je nezbytné provádět derivatizaci. V poslední době se pro stanovení léčiv ve vodách používá také separace kapilární elektroforézou (CE), která je vhodnou je alternativou HPLC [66].

Separace antibiotik vysoce účinnou kapalinovou chromatografií - HPLC

Vysoce účinná kapalinová chromatografie je hojně využívanou metodou pro stanovení antibiotik. Často se používá ve spojení s hmotnostním spektrometrem (HPLC-MS) [66, 67] nebo tandemovým hmotnostním spektrometrem (HPLC-MS-MS) [63,64]. Toto spojení umožňuje univerzální a vysoce selektivní detekci, s možností jednoznačné identifikace sledovaných analytů. Dalším využívaným systémem je spojení kapalinového chromatografu s detektorem diodového pole (HPLC-DAD); β -laktamová antibiotika mohou být rovněž stanovena pomocí HPLC ve spojení s fluorimetrickým (HPLC-FLD) nebo chemiluminiscenčním detektorem (HPLC-CLD). Druhá z citovaných detekcí je však možná jen po předchozí derivatizaci. Pro stanovení různých druhů antibiotik, např. β -laktamová antibiotika (peniciliny a cefalosporiny), sulfonamidy a tetracykliny, je jako separační kolona často využívána kolona se silikagelem modifikovaným alkyly (C18). Mobilní fází může být kyselina octová s acetonitrilem, kyselina mravenčí, methanol a acetonitril nebo voda a acetonitril, oba s přísadkou kyseliny mravenčí. Popsány byly také analýzy prováděné na koloně se silikagelem modifikovaným CN skupinami; v tomto případě byla mobilní fází kyselina šťavelová a acetonitril [63-65, 67].

Zavedením kombinace vysokoúčinné chromatografie a hmotnostní spektrometrie, tzv. HPLC-MS techniky, se spojily výhody univerzální a současně vysoce selektivní detekce s jednoznačnou identifikací složek vzorku. Technikou HPLC-MS se získávají důležité informace o struktuře látek separovaných kapalinovou chromatografií. Nutno však upozornit na to, že při přímém spojení techniky HPLC-MS nastávají podstatně větší technické potíže než u spojení technik GC-MS, protože nosným médiem, tj. mobilní fází je kapalina. Postupně byla navrhována různá technická řešení, která by zajistila nejúčinnější převod vzorku do hmotnostního spektrometru s potlačením rušivého vlivu velkého nadbytku mobilní fáze. V současnosti se nejvíce používá ionizace elektrosprejem (ESI) nebo chemická ionizace při atmosférickém tlaku (APCI). Aplikace HPLC-MS s ionizací elektrosprejem je používána pro silně polární nebo látky iontového charakteru, dále zejména pro biopolymery (peptidy, proteiny), které tvoří za podmínek ionizace vícenásobně nabitě ionty umožňující analyzovat látky s velkými molekulovými hmotnostmi [68, 69].

Separace antibiotik plynovou chromatografií - GC

Plynová chromatografie je separační metoda rovněž často používaná pro stanovení velkého množství různých druhů léčiv. Před vlastní analýzou však musí být obvykle izolovaný extrakt obsahující farmaka derivatizován, protože se vesměs jedná o látky netěkavé. Technikami GC-MS nebo GC-MS-MS bývají zjišťovány účinné látky léčiv, jakými jsou kyselina salicylová nebo ibuprofen [66]. Plynovou chromatografií mohou být optimálně separovány některé druhy antibiotik, dále sulfonamidy, a to pomocí plynového chromatografu s atomovým emisním detektorem (GC-AED); v tomto případě je nezbytná derivatizace, kdy jsou účinné složky léčiv převedeny na methyl deriváty, případně na aminoglykosidy [70,71].

Separace antibiotik kapilární elektroforézou - CE

Kapilární elektroforéza má velmi široké možnosti aplikace v analýze reziduí léčiv. Často se používá jako alternativní metoda k HPLC, zejména pro stanovení ibuprofenu [72, 73]. Pomocí elektromigračních technik se stanovují různá léčiva a jejich rezidua v environmentálních matricích; například spojením CE-MS lze identifikovat analgetika (ibuprofen, diklofenak, aj.), antibiotika typu tetracyklinů lze zjišťovat rovněž kapilární zónovou elektroforézou [74] a micelární elektrokinetickou chromatografií lze identifikovat β -laktámová antibiotika. Při stanoveních technikou MEKC se jako tenzid vytvářející micely používá dodecylsírán sodný. K detekci analytů lze použít především detektor diodového pole [75]. Technika CZE je doporučována převážně pro svou univerzálnost a jednoduchost a je vhodná zejména pro analýzu iontů, které se liší svou molekulovou hmotností, tvarem a nábojem [68].

1.3 Zákal

1.3.1 Výskyt ve vodách

Zákal lze definovat jako snížení průhlednosti (transparence) vody způsobené nerozpuštěnými látkami. Čiřost vody patří mezi základní požadavky jakosti pitné a užitkové vody (především pro potravinářský, textilní a papírenský průmysl). Zákal vody je způsoben anorganickými a organickými látkami přirozeného nebo antropogenního původu. Mohou ho způsobovat např. jílové minerály, hydratované oxidy kovů (zejména železa a manganu), bakterie, plankton (řasy a sinice), detrit (jemně dispergované zbytky těl rostlinných a živočišných organismů), apod.

Povrchové vody bývají zakaleny splachem půdních vrstev (jílovými materiály), planktonem a zvířenými dnovými sedimenty. Zákal splaškových odpadních vod je tvořen hlavně organickými látkami.

Přestože je zákal způsoben zdravotně nezávadnými látkami, způsobuje nežádoucí vzhled vody, což je významné zejména při hodnocení jakosti pitné a užitkové vody [1].

1.3.2 Možnosti stanovení zákalu

Měření zákalu se provádí u vod pitných, povrchových i odpadních. Metody stanovení zákalu lze obecně rozdělit na kvantitativní a semikvantitativní. Semikvantitativně lze zákal stanovit měřením průhlednosti zkušební trubici, tzv. průhledová zkouška, nebo zkušební deskou. Udává se výška kapaliny, při které jsou vzor písma, zkušební značka nebo deska jasně patrné při průhledu shora. Semikvantitativní metoda se zavedením optických turbidimetrů se dostala do útlumu, avšak dále se používají pro informativní hodnocení zákalu povrchových a odpadních vod v terénu.

Kvantitativní hodnocení zákalu se provádí spektrofotometrickým měřením procházejícího záření (turbidimetrie) nebo rozptýleného záření (nefelometrie). Nerozpuštěné látky snižují intenzitu procházejícího záření a rozptylují záření všemi směry. Proto se zákal stanoví měřením útlumu zářivého toku procházejícího kapalinou (turbidimetrie) nebo měřením intenzity záření rozptýleného kapalinou (nefelometrie).

Protože nejsou vždy známy všechny požadované parametry, používá se při stanovení zákalu vzorku vody porovnání se standardní kalibrační suspenzí. Protože stanovení zákalu prováděné různými metodami a na různých přístrojích neposkytuje srovnatelné výsledky, je proto nutné u použité metody dodržovat předepsaný postup a při vyjadřování výsledků uvést postup i typ použitého přístroje. Stanovení zákalu optickými přístroji ruší zbarvení vzorku. Tyto metody nelze použít, dochází-li k rychlé sedimentaci nerozpuštěných látek ve vzorku [1, 76].

Turbidimetry s detekcí při vlnových délkách 400 až 600 nm poskytují často nižší údaje, než přístroje měřící při vlnové délce 860 ± 10 nm. Pro přírodní vody a suspenze (jiné než formazínové) je rozdíl v rozptylu světla na suspendovaných částicích roztoku; tento rozptyl může způsobovat rozdílnost údajů získaných pomocí turbidimetrů. Metoda měření útlumu zářivého toku (turbidimetrie) je vhodná pro silněji zakalené vody, avšak stanovení ruší barvotvorné látky. Jejich vliv lze omezit měřením v infračervené oblasti spektra ($\lambda > 800$ nm) [77].

Výsledky stanovení zákalu se uvádějí na základě porovnání s kalibračním standardem, kterým je suspenze formazínu. Zákal se vyjadřuje v empirických, a to buď turbidimetrických formazínových jednotkách (ZFt) nebo nefelometrických formazínových jednotkách (ZFn), které jsou bezrozměrné. Kromě symbolu ZFn se používá také symbol NTU (nephelometric turbidity unit) popř. FNU (formazin nephelometric unit), místo ZFt rovněž symbol FAU (formazin attenuated unit).

U pitné vody je mezní hodnota zákalu 5 ZFn, u stolní a kojenecké vody je hodnota přísnější, 2 ZFn. U vody určené k bělení buničiny se doporučuje hodnota zákalu do 10 ZFn a při výrobě kvalitních papírů do 20 ZFn. Zákal provozní vody v zušlechťovnách vlnářského průmyslu by neměl překročit hodnotu 5 ZFn a v zušlechťovacích provozech bavlnářského, hedvábnického a lnářského průmyslu hodnotu 50 ZFn. Zákal je proto významným parametrem jak při posuzování účinnosti procesů úpravy vody, tak i jedním z kritérií vhodných pro odhad dávky koagulačního činidla [1].

2 Vodárenské technologie používané na odstraňování organických látek

V povrchových vodách probíhá řada fyzikálních, chemických, mikrobiologických a biologických procesů ovlivňujících jakost vod. Mezi tyto procesy lze zařadit zejména sedimentaci suspendovaných látek, které se dostávají do vod splachem, případně jejich uvolňováním ze dna toku (při větších průtocích). Dalšími procesy jsou adsorpce iontů a organických látek na částice suspendovaného a dnového sedimentu a chemické reakce probíhající mezi jednotlivými složkami povrchových vod. Zvláště důležitými procesy probíhajícími v povrchových vodách je anaerobní nebo aerobní rozklad organických látek, které probíhají vlivem působení přítomných organismů. Zmíněné procesy probíhají nejen v tocích, ale také ve vodách stojatých, především ve vodárenských nádržích. Ve vodárenských nádržích dochází k zonaci, tj. k tvorbě vrstev o různé jakosti vod. Zonace je v jednotlivých nádržích ovlivněna určitými faktory, mezi které patří poloha a tvar nádrže, hloubka, teplota a složení vody aj. Horní vrstva obsahuje většinou větší množství kyslíku, organických látek a živých organismů; v porovnání se spodní vrstvou, která neobsahuje kyslík, má vyšší teplotu. Obsahuje však některé látky, jako např. sulfan, sulfidy a větší množství oxidu uhličitého, které způsobují snížení hodnoty pH. Vyskytuje se v ní rovněž větší množství železa a manganu, které se zde obvykle vyskytují v nerozpustné formě. K porušení zonace dochází především na jaře a na podzim, a to při vyrovnávání teploty vrstev. Vlivem stálého zvyšování obsahu živin v povrchových vodách dochází ve vodárenských nádržích k nadměrnému pomnožení vodních organismů, které následně způsobují značné obtíže při úpravě vody; kromě toho podstatně zhoršují senzorické vlastnosti upravené vody [2].

Za základní technologické procesy úpravy vody lze považovat oxidaci, aeraci, koagulaci, sedimentaci, sorpci, filtraci a dezinfekci. Technologické procesy lze klasifikovat z různých hledisek, z nichž lze jmenovat např. povahu použitého technologického procesu, fázové pochody, vztah k jakosti upravované vody a vztah daného procesu k používanému technologickému zařízení. Žáček [4] klasifikuje technologické procesy následovně; viz tabulka 4. Ve vztahu k povaze separovatelných látek lze rozdělit technologické procesy způsobem prezentovaným v tabulce 5.

Tab. 4 Klasifikace základních vodárenských procesů

Procesy	Příklad
Fyzikální	Absorpce a desorpce plynů, adsorpce tuhých látek, sedimentace, filtrace, koagulace
Chemické	Hydrolýza koagulantů, reakce přirozených barevných látek s anorganickými koagulanty, tvorba nerozpustných solí, reakce molekul pomocného flokulantu s anorganickými koagulanty, oxidace organických látek různými oxidačními činidly, chemisorpce, apod.
Hydraulické	Tvorba dobře separovatelných vloček rychlým a pomalým mícháním (flokulací)
Mikrobiologické a biologické	Odstraňování organických látek a dusíkatých složek pomalou biologickou filtrací nebo infiltrací

Tab. 5 Rozdělení vodárenských procesů podle povahy separovatelných látek

Úprava	Postup	Povaha nečistot
Mechanická	Sedimentace Flotace Filtrace	Suspendované látky
Chemická	Vločkování	Koloidní látky
Fyzikálně-chemická a biologická	Srážení Výměna iontů Adsorpce Oxidace Biologická úprava	Rozpuštěné anorganické nečistoty Rozpuštěné organické látky

Úpravárenský proces a upravená voda musí splňovat určité požadavky. Voda musí mít vyhovující jakost, musí být dodávána v dostatečném množství a celkové výrobní náklady na její úpravu by měly být minimální. Jakost upravené vody musí odpovídat příslušným normám, vyhláškám a směrnicím. Požadavek vyhovující jakosti je základní a musí být vždy splněn [2].

Odstraňování mikroznečištění a specifických organických látek

Mikroznečištění představuje znečištění, do kterého jsou zahrnuty složky, které již ve velmi nízkých koncentracích působí senzorické nebo fyziologické obtíže. Mikroznečištění může být anorganické i organické povahy. Mezi anorganické mikroznečištění patří látky působící senzorické závady (např. železo, mangan, měď a zinek) a látky s obsahem fosforu způsobující eutrofizaci vody, tj. především tenzidy. Organické znečištění je tvořeno produkty metabolismu mikrofauny a mikroflóry, dále fenoly a jejich deriváty, tenzidy, pesticidy, léčivy, uhlovodíky a ropnými produkty. Metodou používanou k odstranění mikroznečištění může být mechanická filtrace, biologická filtrace, koagulace a flokulace, případně adsorpce na aktivní uhlí a použití oxidačních činidel. Účinnost jednotlivých postupů aplikovaných při odstraňování organického mikroznečištění je závislá především na chemickém složení separovaných látek a na jejich relativní molekulové hmotnosti a polaritě [2].

Návrh technologického postupu úpravy vody

Při navrhování technologického postupu úpravy vody nelze vycházet pouze ze složení vody, ale vždy se musí rovněž přihlížet k údajům získaným při laboratorním vyšetření vody, k modelovým a poloprovozním zkouškám. Většinou se jedná o velmi nákladné pokusy, při kterých je nutné rozsah a četnost technologických zkoušek volit zejména na základě kvality vody a požadovaného výkonu navrhované úpravny vody. U nízkokapacitních zdrojů přírodních vod, obsahujících pouze dobře odstranitelné složky (CO_2 , Fe, Mn), se při navrhování technologie úpravy stačí řídit výhradně výsledky laboratorních zkoušek, zatímco u zdrojů o větší kapacitě a zejména v případě vod obsahujících obtížně odstranitelné látky, je nezbytné vedle laboratorních a modelových zkoušek vyžadovat především zkoušky poloprovozní, případně i provozní.

Pro seriózní doporučení vhodné technologie je vždy zapotřebí provést sérii různých technologických zkoušek, z nichž vyplyne optimální technologie, která zaručí kvalitu upravené vody požadovanou platnou legislativou [3].

Volba technologického postupu úpravy vody závisí nejen na koncentraci nežádoucích látek, ale také na formě, v níž jsou tyto látky ve vodě přítomny a na jejich charakteru (rozpuštěné, koloidní, suspendované látky).

Při rozhodování o vhodnosti jednostupňové nebo dvoustupňové úpravy nemusí být vždy rozhodující jen kvalita upravené vody; často se stává, a to zejména u vod poměrně dobré jakosti, že rozhodujícími parametry úpravy vody jsou ekonomické aspekty [4].

2.1 Odstraňování nečistot z vody koagulací

Koagulace je podstatou čiření, což představuje komplexní proces zahrnující jak chemické reakce, tak také fyzikálně-chemické a hydraulické procesy. Čiřením se z vody odstraňují většinou jemné suspenze a koloidní částice. Technologický proces spočívá v dávkování roztoků hydrolyzujících solí, např. železitých, železnatých nebo hlinitých, které reagují s vodou na příslušné hydroxidy. Na částicích vytvořeného hydroxidu (většinou kladně nabitých) se adsorbují ionty, a to tím více, čím větší je jejich koncentrace a čím vyšší je jejich mocnost. Adsorpce iontů probíhá velmi rychle, protože při procesu čiření se přednostně sorbují kladně nabitě vícemocné ionty. Částice hydroxidů se shlukují (agregují) do hrubé disperze, přičemž do sebe strhávají, případně na svém povrchu sorbují nebo chemicky reagují s částicemi nečistot koloidní povahy, nesoucími záporný elektrický náboj a vytvářejícími separovatelné suspenze. Nedílnou součástí čiření je proto separace této suspenze, probíhající obvykle sedimentací, flotací nebo filtrací. Proces agregace se nazývá koagulace, zbavení vody suspendovaných agregovaných částí čiření. V praxi se nejčastěji oba procesy nazývají zkráceně jedním z obou názvů [2, 4].

2.1.1 Klasifikace koagulačních procesů

Rozpuštěné vysokomolekulární organické látky a nerozpuštěné koloidní látky jsou hlavními přirozenými druhy nečistot vyskytujícími se v povrchových vodách. Do první skupiny lze zařadit především látky huminového charakteru, zatímco druhou skupinu tvoří koloidní a zákalotvorné hlinitokřemičitany a jíly. Obě skupiny látek nejsou z vody odstranitelné přímo mechanickými procesy, tj. především sedimentací nebo filtrací. Tomu obvykle brání velmi malá velikost částic nebo nepříznivé fyzikálně-chemické vlastnosti částic. K samovolnému shlukování zmíněných částic převážně nedochází, protože jsou stabilizovány.

Struktura částic přítomných v upravované vodě je závislá na jakosti upravované vody, především na jejím pH, obsahu solí, teplotě a zejména na koncentraci iontů totožných s nerozpustnou složkou. Nabitě částice se vytvářejí chemickými reakcemi a adsorpcí iontů z roztoku. Nábojové poměry částic mohou být značně ovlivňovány také adsorpcí iontů, která je převážně závislá na koncentraci adsorptivu. Adsorpce vzrůstá s rostoucí koncentrací. To vše může vést ke zmenšení nebo naopak k zvětšení stability disperze.

Hlavními stabilizačními mechanismy jsou elektrická dvojvrstva, která se uplatňuje převážně u nerozpuštěných koloidních látek, zatímco hydratační obal je stabilizačním mechanismem u rozpuštěných hydrofilních makromolekulárních organických látek. K definici potenciálu zeta částic, jako základního kritéria stability, je třeba znát zejména strukturu koloidních částic, které se obvykle skládají z elektroneutrálního jádra a vnitřní a vnější vrstvy. Vnitřní vrstva je tvořena většinou adsorbovanými ionty nebo nabitými skupinami vzniklými většinou disociací a vnější vrstva je potom tvořena opačně nabitými ionty [2, 4].

Pokud chceme dosáhnout koagulace znečišťujících látek a soustředit je do větších celků a tím zabránit jejich další separovatelnosti z vody, je nutné výrazně omezit všechny stabilizující mechanismy [2, 4].

Destabilizační mechanismy

Dávkováním hydrolyzujících koagulantů, jejich hydrolýzou a sorpcí na nabitých částicích suspenzí a koloidů, dochází ke snížení potenciálu zeta částic a tím k jejich destabilizaci. Z hlediska fyzikálně chemického se pro destabilizaci nečistot v povrchových vodách používá v praxi:

- *Vliv pH:* cílem je převedení disociované látky na nedisociovanou formu, případně disociaci potlačit. Okolo méně polární nedisociované formy se vytvoří tenčí hydratační obal, který výrazně omezí agregátní stabilitu makromolekuly. U přírodních vod, které jsou znečištěny především látkami kyselého charakteru, se tvorba hydratačního obalu okolo makromolekuly omezí okyselením vody. U bazických látek by bylo zapotřebí provést koagulaci v alkalické oblasti; pro elektroneutrální nedisociované látky, například koloidy jílu a hlinitokřemičitanů, nepůsobí změna hodnoty pH destabilizačně.
- *Srážení:* přidavkem vhodného chemického činidla se organické látky převedou na nerozpustné sraženiny; v tomto případě se neuplatňuje stabilizace hydratačním obalem.
- *Přidavkem koloidu s opačným znaménkem povrchového náboje:* dochází k nábojovému vyrovnání původně přítomných částic nečistot a přidaného koloidu. Vznikají elektroneutrální agregáty těchto dvou druhů částic, které se už mohou dále spojovat do větších celků, schopných mechanické separace [2, 4].

2.1.2 Kinetika koagulace

Z hlediska transportních mechanismů, které přivádějí částice (vločky) do vzájemného kontaktu, a jsou potřebné k jejich spojení do většího celku, lze kinetiku koagulace rozdělit do dvou fází: na perikinetickou a orthokinetickou koagulaci.

V obou fázích závisí transportní mechanismy na velikosti částice. Perikinetická fáze koagulace se uplatňuje pouze pro nejmenší částice, které vznikají na počátku koagulace, po destabilizaci nečistot ve vodě koagulačním činidlem. Orthokinetická fáze se týká větších částic, které jsou produktem předchozí perikinetické fáze koagulace. Hlavním transportním mechanismem perikinetické koagulace je tepelný chaotický Brownův pohyb, při kterém není žádný směr pohybu preferován a pohyb je statisticky náhodný. V okamžiku, kdy částice vlivem perikinetické koagulace narostou do rozměrů větších než cca 10 μm , nemůže se zde již příliš uplatnit Brownův pohyb (hybnost molekul vody vrážejících do hmotnější částice je pro udělení pozorovatelného zrychlení částici již zanedbatelná). Při vzájemném kontaktu částic se uplatňují transportní mechanismy jako je např. tíhové pole Země. V této fázi se v procesu setkávání částic a jejich agregaci uplatňuje i míchání a další hydrodynamické jevy [76].

2.1.3 Kritéria pro sledování průběhu koagulace

Mezi fyzikálně chemické procesy probíhající při čiření povrchových vod patří hydrolýza koagulantu, destabilizace koloidů (především v důsledku adsorpce na částicích koloidů),

perikinetická (agregace destabilizovaných částic vlivem Brownova pohybu částic) a orthokinetická koagulace (agregace vlivem rychlostního gradientu).

Procesy koagulace jsou závislé na pH, iontové síle, teplotě, oxidačně-redukčním potenciálu vody a koncentraci separovaných částic. Poměrně značně závisejí na uvedených parametrech zejména destabilizační procesy, ať již chemické reakce separovaných složek, nebo adsorpce produktů částečné hydrolýzy a nehydrolyzovaných iontů na částicích koloidů. Celková závislost bude ovlivněna podmínkami koagulace, a to zejména průběhem dominantního děje. Bylo zjištěno, že disociace charakteristických skupin separovaných látek a pomocných flokulantů se s rostoucí hodnotou pH, teplotou a iontovou silou obvykle zvyšuje. Sorpce se zase zvyšuje s rostoucím mocenstvím iontů. Na uvedených parametrech jsou závislé i perikinetická a ortokinetická koagulace. Se zmenšující se hodnotou pH, iontovou silou a teplotou se proces podstatně zpomaluje, avšak účinek separace naopak roste.

V průběhu koagulace je nutné posuzovat nejen vliv složení vody, druhu a dávky koagulantu, podmínek dávkování a hydraulických faktorů, ale také rychlost tvorby vloček, počet vloček (agregátů), jejich velikost a tvar, průběh změn specifické vodivosti, rychlost sedimentace, pevnost a hustotu vloček, objem kalu, obsah sušiny v kalu a specifický filtrační odpor kalu a jeho stlačitelnost. Velmi vhodným kritériem pro posuzování je zákal i tzv. doba vylučování koagulantu, absorbance a sorpce iontů na vytvořeném hydroxidu [76].

Vliv nehydrolyzovaného koagulantu

Průběh procesu ovlivňuje množství nehydrolyzovaného koagulantu, které je funkcí koncentrace huminových látek obsažených ve vodě, dávky koagulantu a hodnoty pH (se snižující se hodnotou pH při procesu čiření a rostoucí dávkou koagulantu se množství nehydrolyzovaného koagulantu výrazně zvyšuje). Množství nehydrolyzovaného koagulantu odpovídá koncentraci odstraněných huminových látek. Současně odpovídá také počtu disociovaných karboxylových funkčních skupin obsažených v molekulách huminových látek, který závisí především na molekulární hmotnosti [4].

Vliv předalkalizace vody na průběh procesu

Vliv předvápnění je velmi významný. Zvýšením dávek vápna pro předalkalizaci huminové vody se zvyšuje doporučená dávka koagulantu, rozšiřuje se optimální oblast koagulace a současně se snižuje obsah zbytkového koagulantu. Optimální hodnota pH koagulace se zvýšením dávek Ca(OH)_2 při předalkalizaci nemění, proces separace se při optimálních podmínkách stabilizuje. Podobný vliv jako předalkalizace má také aplikace neutralizovaného koagulantu (např. PAC tj. polyaluminiumchlorid).

Vliv pomocných flokulantů

Aplikací pomocných flokulantů, většinou na bázi syntetických organických polymerů, lze snížit průnik hlinitého koagulantu prvním separačním stupněm do pitné vody. Při tomto procesu je však vždy nutné volit vhodný druh, dále jeho dávky i podmínky aplikace [4].

Vliv intenzity, doby míchání a způsobu separace

Doba flokulace a separace je velmi významným parametrem. Bylo prokázáno, že zvětšováním doby flokulace a separace se v optimální oblasti dosahuje ostřejšího optima a především vyšší účinnosti [4].

2.1.4 Koagulační činidla

Volba vhodného druhu koagulantu závisí na upravované vodě, použitém technologickém postupu a na požadované jakosti upravované vody.

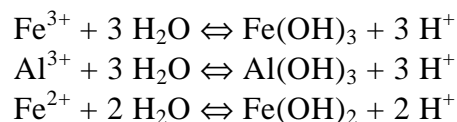
Při jednostupňové úpravě se většinou používají hlinité koagulanty, zejména síran hlinitý, a to z důvodu menšího průniku koagulantu a menší spotřebě energie na přípravu separovatelných vloček. Hlinité koagulanty jsou účinnější při úpravě huminových vod s nízkým obsahem Ca, Mg a HCO_3^- iontů. Pro úpravu vod s velkou koncentrací huminových látek lze rovněž doporučit použití hlinitanu nebo částečně zhydrolyzovaného hlinitého koagulantu, tj. polyaluminiumchloridu. Při úpravě vod s větším obsahem solí jsou obvykle účinnější železité koagulanty, kterým se rovněž dává přednost při dvoustupňové úpravě. Nejúčinnější je obvykle chlorid železitý (malé a optimální dávky koagulantu); při velkých dávkách poskytuje horší výsledky, a to v porovnání s chlorovaným síranem železnatým a síranem železitým [4].

Chlorid železitý se již v ČR nevyrábí, rovnocennou náhradou je síran železitý, vyráběný oxidací síranu železnatého (zelené skalice), která je odpadním produktem některých chemických výroby, například výroby titanové běloby. V ČR se tato látka prodává pod různými komerčními názvy (Prefloc, Feripres, Ferrifloc atd.), a to buď v krystalické formě nebo v roztoku.

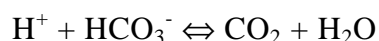
V poslední době se stal nejvíce propagovaným koagulantem tzv. předpolymerovaný hlinitý koagulant. V koncentrovaném zásobním roztoku probíhají rychleji hydrolytické reakce hliníku, přičemž vznikají polyhydroxykomplexy a koagulační proces je účinnější. Tento postup je využitelný zejména u málo mineralizovaných vod s vyšší koncentrací huminových látek a dále u vod s nižší teplotou, protože v samotné upravované studené vodě a ve vodě v naředěném stavu probíhají hydrolytické reakce pomalu [2].

Hydrolýza koagulantu

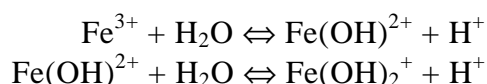
Po přidání koagulantu nastane hydrolýza, která většinou rozhoduje o eliminaci huminových látek z vody (průběh destabilizačních reakcí, agregace). Hydrolytická reakce závisí na pH, teplotě a iontovém složení vody. Při vyšším pH je hydrolýza Fe^{3+} a Al^{3+} solí velmi rychlá, při nízkém pH naopak velmi pomalá. Proces spočívá ve správném dávkování solí trojmocného železa nebo trojmocného hliníku, které hydrolýzou poskytují hydroxidy:

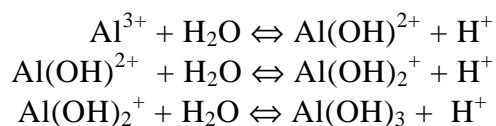
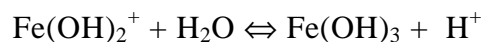


Vyloučené vodíkové ionty reagují ve vodě rychle s přítomnými hydrogenuhličitanovými ionty, které se rozkládají a v důsledku toho dochází ke snížení pH:

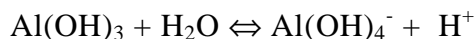


Následuje hydrolýza trojmocného železa nebo hliníku:

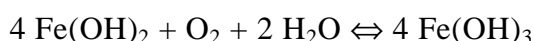




V alkalické oblasti probíhá hydrolýza až na hlinitan:



Použije-li se ke koagulaci železnatá sůl, vzniká nestálý Fe(OH)_2 , který se oxiduje kyslíkem rozpuštěným ve vodě na hydroxid železitý:



Hlinitan sodný se jako koagulant používá velmi málo, průběh jeho hydrolýzy je následující:



Hydroxylové ionty reagují s ionty HCO_3^- nebo s kyselinou uhličitou za vzniku CO_3^{2-} a HCO_3^- , čímž dojde ke zvýšení hodnoty pH vody [78].

2.1.5 *Separační metody*

Pro oddělení přirozených suspenzí i suspenzí uměle vytvořených při úpravě vody čiřením se používá separace sedimentací, vznášeným ložem, flotací nebo separace filtrací. Velmi jemné suspenze a koloidní částice vytvářejí tzv. sedimentační rovnováhu, ale nesedimentují kvantitativně.

Hydraulické teorie separačních procesů, zejména separace suspenzí vločkovým mrakem a filtrací, jsou poměrně složité a jsou dosud předmětem odborného zájmu mnoha autorů. Adsorpce a adheze vzniklých agregátů, a to při filtraci tuhými materiály, značně závisí na povrchových vlastnostech filtračního materiálu. Bylo zjištěno, že křemičitý písek má jiné povrchové vlastnosti než černouhelná drť, polystyren, případně písek preparovaný vyššími oxidy manganu. Čerstvý písek a černouhelná drť mají odlišné vlastnosti než písek a drť po určité době provozu vody.

Průběh zachycování suspenzí filtrací zrnitými materiály ovlivňuje i fyzikálně chemický charakter suspenzí, zejména přítomnost organických složek obsažených v této suspenzi. Při filtraci a zvláště infiltraci probíhá proces podobný chromatografickému ději, tzn., že zachycené organické látky mohou být rozpouštědlem (vodou) při změně hodnoty pH eluovány a znovu zachyceny v nižší vrstvě. Ve větší míře probíhají zmiňované děje při sorpci na zrněném aktivním uhlí nebo na jiných sorbentech.

2.1.6 *Laboratorní koagulační zkoušky*

Při navrhování technologie a při kontrole a řízení provozů se nejčastěji používají laboratorní koagulační zkoušky.

2.1.7 Intenzifikace procesu čiření

Pomocná koagulační činidla

Kromě základního hydrolyzujícího koagulačního činidla lze do koagulačního procesu dávkovat v nižších koncentracích i tzv. pomocné koagulační prostředky, a to za účelem tvorby větších nebo kompaktnějších vloček, které se lépe filtrují nebo usazují. Nevýhodou jejich použití je to, že se do vody dávkuje další chemikálie, což zvyšuje jak investiční, tak zejména provozní náklady. Současně nelze vyloučit, že ve vodě může zůstat zbytková koncentrace této chemikálie. Proto jsou tyto prostředky využívány jen v krajním případě, jsou-li separační vlastnosti vloček nepříznivé.

Pomocné koagulační prostředky lze rozdělit do několika skupin:

- Zatěžkávadla, která jsou zabudována do vločky a díky své hustotě zvyšují sedimentační rychlost vločky. Jsou to nejčastěji bentonit, montmorillonit, kaolín nebo jiné hlinitokřemičitany, dále jemný perlit, mletý vápenec, práškové aktivní uhlí apod. Stále častěji se uplatňuje způsob intenzifikace dávkováním jemného křemičitého písku o rozměrech zrn v desetinách mm, v množství několika gramů na litr; po proběhlé koagulaci se písek od vloček oddělí v hydrocyklonech a vrací se zpět na začátek procesu.
- Aktivovaná kyselina křemičitá, která se již vesměs nepoužívá. Připravovala se částečnou neutralizací roztoku vodního skla (křemičitanu sodného) kyselinou sírovou, přičemž vznikaly dlouhé polymerní řetězce polykřemičitanu sodného. Kyselina křemičitá adsorbuje křemičitanové ionty. Vytvořený sol má potom záporný náboj a neutralizuje kladný náboj hydroxidu železitého nebo hlinitého, čímž urychluje vylučování srážedla. Přídavkem kyseliny křemičité vzrůstají van der Waalsovy kohézní síly mezi jednotlivými částicemi a zvětšuje se sedimentační rychlost částic. Tvoří se agregáty, jejichž primární částice jsou poutány mnohem většími silami než v agregátech bez kyseliny křemičité.
- Přírodní organické polymery, tj. látky na bázi polysacharidů (škrobů). Nevýhodou je, že zbytková koncentrace škrobu v pitné vodě současně zvyšuje koncentraci organického uhlíku využitelného bakteriemi, což se může projevit na mikrobiologické kvalitě vody dopravované potrubím.
- Syntetické polymery, neionogenní, kationaktivní nebo anionaktivní polymery. Nejrozšířenější jsou přípravky na bázi polyakrylamidu.

Dávka těchto pomocných koagulačních prostředků se pohybuje v desetinách mg.l^{-1} a její optimální hodnotu je třeba pečlivě určit pilotním koagulačním pokusem [2, 4].

Aplikace polymerních koagulantů

U některých typů odpadních vod bylo dosaženo lepších výsledků kombinací solí železa a hliníku s organickými polymery, než za použití samotných anorganických koagulantů. Především docházelo ke zvýšení pevnosti vloček, čímž bylo dosaženo i jejich větší velikosti a zlepšení sedimentačních vlastností.

Nejvíce používanými polymery jsou různé organické polyelektrolyty, které rozdělujeme podle obsahu funkčních skupin na anionaktivní, kationaktivní a neionogenní polymery. Anionaktivní polymery obsahují kyselinotvorné skupiny, například karboxylovou nebo sulfoskupinu, které mají po disociaci ve vodě negativní náboj. Kationaktivní polymery obsahují především aminoskupiny nebo kvartérní amoniové skupiny, které mají po disociaci ve vodě kladný náboj. Některé polymery obsahují oba typy funkčních skupin. Naproti tomu neionogenní polymery neobsahují žádné ionizovatelné skupiny. Nositeli záporného náboje jsou většinou skupiny -COO^- a sulfoskupiny, kladného náboje zejména ionty -NH_3^+ , $\text{-N(CH}_3)_3^+$ aj. Polymery působí při agregaci pravděpodobně rovněž dvěma mechanismy, a to neutralizací náboje a tvorbou můstků mezi drobnějšími vložkami.

Mechanismus neutralizace náboje má stejný základ jako neutralizace náboje produkty hydrolýzy při použití hlinitého nebo železitého koagulantu. Tento mechanismus se uplatňuje v případě, kdy má polymer opačný náboj než koloid, který se má odstranit. Působením polymerů dochází ke vzniku mnoha můstků, které vzájemně provazují částice v systému; takto vznikají podstatně větší agregáty, což je způsobeno tím, že se polymer postupně zachytává na více částicích a svazuje je dohromady. Polymer by měl splňovat dvě základní podmínky: za prvé by se měl dobře rozptýlit a rozvinout ve vodě, aby mohl přijít do kontaktu s co největším počtem částic; za druhé se polymer nemusí adsorbovat na povrch celé částice, ale naopak může umožnit svými aktivními centry částečnou adsorpci na co největším počtu částic, přes které následně umožní spojení s dalšími molekulami polymeru.

O působení polymeru můžeme říci, že některé jeho molekuly vytvoří zřetězení s jinými molekulami, jiné se naopak vzájemně uzavrou samy do sebe a další zůstanou částečně neobsazeny a směřují volně do prostoru jako tykadla.

Flokulace může probíhat jen při adsorpci optimálního množství polymeru na tuhé fázi. Při aplikaci malé dávky flokulantu je zvýšení rychlosti flokulace nepatrné, naopak při nadměrné dávce se jednotlivé molekuly mohou vzájemně dotýkat a rychlost flokulace v důsledku toho klesá. Kinetika flokulace je ovlivněna dávkou polymeru, jeho relativní hmotností, mícháním suspenze, hodnotou pH a iontovou silou. V tomto případě je reakce polymerů s povrchem agregátů velmi rychlá. Proto je velmi důležité, aby homogenizace polymerů byla rychlá, efektivní a aby se předešlo případné restabilizaci při lokálním předávkování polymeru. Volba vhodného způsobu míchání je důležitá; na jednu stranu je vhodné použít pro rychlou homogenizaci polymeru relativně vysokou intenzitu, na druhou stranu je intenzita míchání omezena existencí již vzniklých vloček, u nichž je vhodné předejít jejich mechanickému rozbíjení [4].

Použití vysokomolekulárních organických látek může být následující:

- aplikace bez klasického koagulantu, používaná při úpravě vod bez organického znečištění, avšak s velkým obsahem anorganických nečistot,
- aplikace v kombinaci s běžnými koagulanty, vhodná pro úpravu vody s malým obsahem suspenzí a velkým obsahem koloidních organických nečistot.

Výhody použití organických koagulantů a flokulantů:

- urychlení sedimentace vloček, zvýšení vzestupné rychlosti vody ve vločkovém mraku a zlepšení filtrovatelnosti vyloučených suspenzí. Aplikací velmi malých

dávek pomocných flokulantů ($0,05$ až $1,5 \text{ mg.l}^{-1}$) lze zvýšit kapacitu prvního stupně úpravy o 30 % až 60 %,

- zlepšení jakosti upravené vody, a to snížením obsahu organických látek, zákalu i obsahu zbytkového koagulantu,
- snížení dávky anorganických koagulantů,
- vznik menšího množství kalů (dávky organických koagulantů bývají v rozmezí 1 až 10 mg.l^{-1}),
- dávkování organických koagulantů na rozdíl od anorganických nezávisí na obsahu iontů HCO_3^- ve vodě [4, 79].

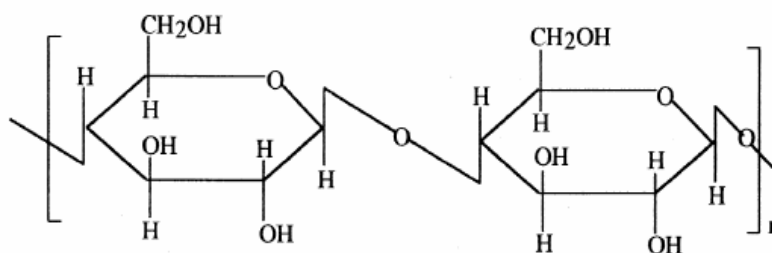
2.1.8 Biopolymer chitosan

V sedmdesátých letech minulého století bylo v řadě zemích zakázáno házet tisíce schránek koryšů zpět do moře, a proto se hledaly cesty k jejich dalšímu využití. Základem a hlavní komponentou ulity krabů, humrů a krovek některých druhů hmyzu je chitin, který je rovněž produkován některými houbami a hnědými řasami. Z chitinu se získává polysacharid chitosan. Již před sto lety objevili Japonci sorpční schopnost chitosanu, kterou dodnes využívají v průmyslu i medicíně [80].

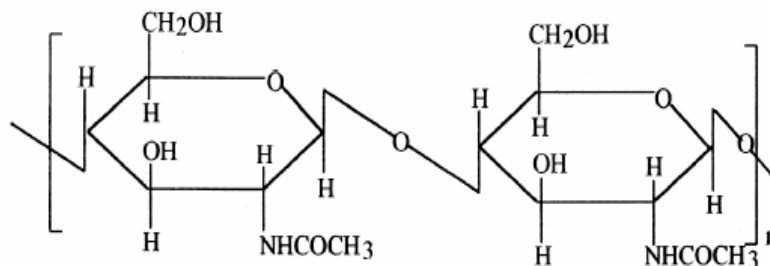
Chitin je po celulóse druhým nejvíce se vyskytujícím přírodním biopolymerem. V přírodě je velmi rozšířený, vyskytuje se například u hmyzu, koryšů a mořských bezobratlých živočichů. Je hlavní složkou buněčných stěn hub. Chitin se vyskytuje ve dvou modifikacích: α -chitin s antiparalelním uspořádáním a β -chitin s paralelním uspořádáním. Díky silným intermolekulárním vodíkovým můstkům je α -chitin málo rozpustný a nebobtná ani v běžných rozpouštědlech. Modifikace β -chitinu je snadno rozpustná například v kyselině mravenčí, ve vodě naopak velmi silně bobtná. Komerční chitin se získává především z odpadních produktů vzniklých při zpracování mořských živočichů. Je nerozpustný ve vodě a většině organických rozpouštědel [81-83].

Chitiny a chitosan jsou látky, které podporují růst buněk jak u rostlin, tak u živočichů a člověka. Kromě toho podporují tvorbu nových tkání a rovněž urychlují hojení ran. Chitosan v důsledku přítomnosti skupiny $-\text{NH}_2$ zastavuje růst celé řady bakterií, mezi které patří zejména *Escheria coli*, *Fusarium* a *Helmithosporium* [80].

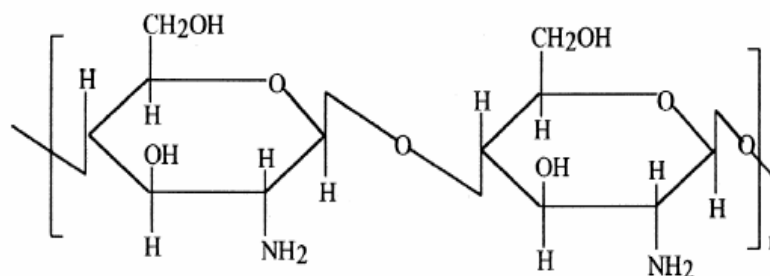
Struktura chitosanu připomíná celulosu, jak je zřejmé z obr. 3-5. Je složen z glukosaminových a N-acetylovaných glukosaminových (2-acetylamo-2-deoxy-D-glukopyranosa) jednotek spojených $\beta(1,4)$ glykosidovými vazbami. Fyzikální vlastnosti chitinu závisí na distribuci acetylových skupin na řetězci a na stupni acetylce. Jeho deacetylací se získává chitosan [84-86].



Obr. 3 Struktura celulosy



Obr. 4 *Struktura chitinu*



Obr. 5 *Struktura chitosanu*

Chitosan je přírodní polymer složený z monomeru glukosaminu, s průměrným stupněm polymerace 104 a průměrnou molekulovou hmotností 106 Da. Ve srovnání s chitinem nemá acetylovanou aminoskupinu. Je silně bazický, netoxický, nerozpustný ve vodě a ve většině organických rozpouštědel, částečně je rozpustný v kyselých roztocích (zředěné HCl). Změny rozpustnosti chitosanu souvisí se změnami pH nebo koncentrace solí obsažených v daném roztoku. Rozpustnost chitosanu vzrůstá v kyselých roztocích v důsledku protonace aminoskupin (nelze použít kyselinu sírovou). Rozpustnost chitosanu závisí také na molekulové hmotnosti, stupni deacetylce a iontovém složení roztoku [85, 87, 88].

Chitosan je v současnosti široce studován, a to především s ohledem na jeho sorpční schopnost. Bylo již publikováno několik studií, v rámci kterých byla zkoumána sorpce kationtů kovů, anorganických aniontových roztoků a také pesticidů. Chitosan totiž obsahuje velké množství hydroxylových skupin, které způsobují, že se chitosan chová jako hydrofilní polymer vyznačující se chelatačním efektem. V kyselém prostředí má chitosan, a to vzhledem k vysokému obsahu aminoskupin kladný náboj, přestože vlastní pKa aminoskupin chitosanu se pohybuje kolem hodnoty 6,5 [89].

Protože je chitosan kationtový polyelektrolyt, předpokládá se jeho koagulace s negativně nabitými suspendovanými částicemi, které se nacházejí v přírodně zakalených vodách. Fyzikální vlastnosti chitosanu závisí na distribuci acetylových skupin obsažených v uhlíkatém řetězci a na stupni acetylce. Chitosan je biodegradabilní, má antibakteriální účinky a lze ho využít zejména ve farmaceutickém průmyslu a jako součást kosmetických přípravků [84-87, 90].

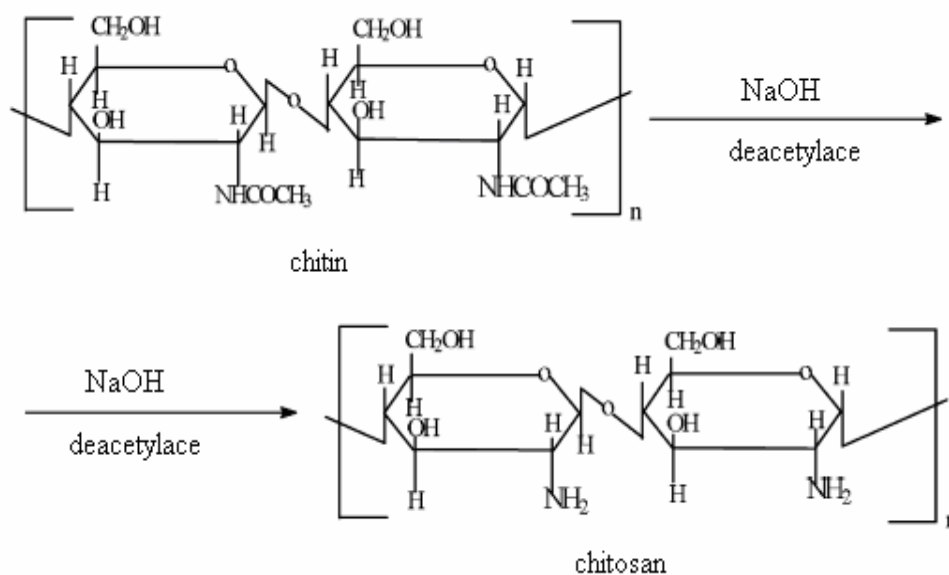
Výroba chitosanu

Tab. 6 Složení přírodních zdrojů chitinu (suchá hmotnost) v procentech [80]

	Krabi	Garnáti	Houby
Chitin	20-30	30-40	15-40
Proteiny	15	35	5-10
CaCO ₃	55	30	glykany
Lipidy	2-5	5-10	5-10

Výroba přírodního chitinu spočívá v rozemletí ulit mořských živočichů na prášek; dále následuje separace proteinů, demineralizace a dehydratace. Skořápky obsahující 20-50 % chitin se nejdříve dekalciﬁkují v kyselině chlorovodíkové a poté se zahřívají v roztoku NaOH (1-2 mol.l⁻¹), za účelem odstranění proteinů a pigmentů. Přitom rovněž dochází k částečné deacetylaci.

Pokud je stupeň deacetylace menší než 50 %, chitin je rozpustný v kyselých roztocích a vzniká chitosan. Získaný produkt je promýván deionizovanou vodou do doby, kdy dosáhne pH suspenze chitosanu hodnoty 7. Potom následuje sušení při 80 °C, které probíhá v intervalu 48 hodin. Míra deacetylace záleží na koncentraci hydroxidu. Takto deacetylovaný chitin je rozpustný i ve vodě [81, 84, 90].



Obr. 6 Příprava chitosanu deacetylací

Příprava chitosanu byla několikrát modifikována a pro zjištění optimálních podmínek bylo provedeno několik pilotních studií. Tyto studie byly vesměs prováděny s uměle zakalenou vodou a hodnocena přitom byla zejména koagulační účinnost chitosanu. Chitosan byl připraven z různě koncentrované kyseliny octové, kyseliny chlorovodíkové a s různým stupněm úpravy hydroxidem sodným. Výsledky provedených studií prokázaly, že optimální příprava chitosanu, vhodného pro aplikaci jako koagulant, byla následující: deacetylase 45% NaOH byla prováděná po dobu 60 minut a následovalo rozpuštění v 0,1% HCl [81].

Využití a aplikace chitosanu

Chitosan se ve vodárenství využívá při úpravě vody a při čištění odpadních vod (odstranění iontů kovů, koagulant/flokulant proteinů, barvy a aminokyselin), dále ho lze aplikovat v potravinářském průmyslu (odstranění barvy a nerozpuštěných látek, konzervační prostředek, stabilizátor barvy, přísada krmiv pro zvířata), v medicíně (obvazy, kontrola cholesterolu v krvi, řízené uvolňování účinných látek z lékových forem, kontaktní čočky), v biotechnologických procesech (imobilizace enzymů, separace proteinů, buněčná regenerace a fixace, separační metody), v zemědělství (kontrolované uvolňování agrochemikálií, hnojivo), v kosmetice, v papírenství pro úpravu povrchu a pro přípravu membrán (kontrola propustnosti, reversní osmóza) [90-92].

Aplikace chitosanu pro koagulaci a flokulaci bentonitových a kaolinitových suspenzí

Byla hodnocena aplikace chitosanu jako koagulantu koloidních částic; bylo zjištěno, že chitosan je účinný pro suspenze bentonitu a jeho optimální dávka závisí na zákalu surové vody. Rovněž bylo prokázáno, že optimální dávka chitosanu byla při neutrálním pH vyšší než v kyselém prostředí, a to při stejném počátečním zákalu.

Koagulace kaolinitových a přírodních částic chitosanem má odlišné chování od koagulace bentonitových částic, protože chitosan nedokáže vytvořit dobrý agregát s kaolinitovými nebo přírodními částicemi. Vlastnosti jílovitých částic mají velký vliv na koagulační účinnost chitosanu. Zakalená voda obsahující částice podobné kaolinu vyžaduje přídavek malého množství částic bentonitu jako pomocného koagulačního činidla; tím se zvýší účinnost odstranění zákalu [82].

Chitosan je velmi účinný při koagulaci koncentrovaných bentonitových suspenzí ve vodovodní i demineralizované vodě, a to při pH 5 nebo 7. Bylo zjištěno, že při použití chitosanu o nízkých koncentracích ($0,02 \text{ mg.l}^{-1}$) a po následné 30minutové sedimentaci klesla hodnota zákalu v 5 g.l^{-1} suspenze bentonitu na hodnoty menší než 10 FTU. Koagulace byla efektivnější, pokud byl pro vodovodní i demineralizovanou vodu použit chitosan o vyšší molekulové hmotnosti, ačkoli účinnost se obvykle ustalovala až při překročení molekulové hmotnosti $100\,000 \text{ g.mol}^{-1}$.

Účinné koncentrace chitosanu byly mnohem nižší než ty, které byly potřebné pro kompletní neutralizaci negativního náboje částic bentonitu. Výsledky byly shodné s destabilizací bentonitu prováděnou kombinovanými mechanismy elektrostatických míst a můstků. Vyšší účinnost chitosanu aplikovaného na vodovodní vodu mohla být způsobena silnější vazbou bentonitu, pravděpodobně díky přítomnosti sulfátových a jiných iontů. Dalším důvodem silnější vazby by mohlo být zvýšené stočení chitosanových molekul, které mají za následek účinnější destabilizaci elektrostatických míst [93].

Odstranění říčního zákalu pomocí chitosanu

Pro odstranění zákalu z říční vody byla rovněž provedena série experimentů s aplikací různých přípravků. S ohledem na možné využití vodárenského kalu byl jako flokulant zvolen chitosan, který je pro životní prostředí netoxický. Experimenty byly prováděny v rozmezí hodnot pH 4 až 9, přičemž použitá koncentrace flokulantu byla $1,0 \text{ mg.l}^{-1}$.

Aplikace chitosanu dosahovala nejvyšší účinnosti v rozmezí pH 5 - 7,5, přičemž maximální účinnost byla pozorována při pH 7,0. Při této hodnotě pH bylo dosaženo 90% odstranění zákalu bez filtrace; zbytkový zákal se snížil na hodnotu 5 NTU. Pozorované vločky byly hrubé a usazovaly se v čase menším než 5 minut.

Další testy byly provedeny při optimálním pH 7, a to s dávkami chitosanu 0,25; 0,5; 0,75; 1,0; 1,5 a 2,0 mg.l⁻¹. Počáteční hodnoty zákalu se pohybovaly v rozmezí od 10 do 160 NTU. Nejmenší dávka s největší účinností byla zjištěna při koncentraci chitosanu 0,5 mg.l⁻¹. Pokud byly použity vyšší dávky, byly již suspenze nestabilní. Z výsledků jednoznačně vyplývá, že účinnost chitosanu velmi závisí na aplikované dávce flokulantu. Dávka 0,5 mg.l⁻¹ chitosanu snížila zákal na 5 NTU, a to bez ohledu na počáteční zákal. Při vyšších dávkách flokulantu se zvýšil i zákal [85].

Výsledky získané v laboratoři v případě, kdy byl odstraňován říční zákal, byly potvrzeny v experimentech, kdy byla použita surová voda odebraná z řeky během povodně. Největší účinnosti bylo v tomto případě dosaženo v rozmezí hodnot pH 7,0 – 7,5. Optimální dávka při největším odstranění zákalu byla 1 mg.l⁻¹. Při vyšším pH účinnost použité technologie rychle klesala. Koncentrace chitosanu 0,5 mg.l⁻¹ efektivně redukovala zákal pod 5 NTU, a to i bez filtrace, bez ohledu na počáteční zákal [85].

Aplikace chitosanu pro koagulaci zakalených vod se jeví jako nadějný způsob úpravy těchto vod. Při relativně nízkých dávkách chitosanu dochází k téměř 100% odstranění zákalu. Byl zaznamenán pokles zákalu pod hodnotu 10 NTU již při dávce 0,5 mg.l⁻¹. Nejnižšího odstranění zákalu (pouhých 60 %) bylo překvapivě dosaženo pro modelovou vodu s hodnotou zákalu 25 NTU [94].

Rovněž byla studována flokulace kaolinitové suspenze chitosanem. Flokulace byla provedena při pH 5 – 9 a zákal se pohyboval v rozmezí od 10 do 160 NTU. Účinnost chitosanu při flokulaci kaolinitu byla velmi závislá na hodnotě pH. Chitosan byl nejúčinnější v rozmezí pH 7,0 – 7,5. Při vyšším nebo nižším pH účinnost výrazně klesala. Velmi nízká koncentrace flokulantu (1 mg.l⁻¹) účinně redukovala zbytkový zákal pod 10 NTU, bez ohledu na počáteční zákal. Vytvořené vločky byly hrubé a rychle se usazovaly. Celkový čas pro flokulaci a usazování byl menší než jedna hodina [79]. Kritický faktor pro flokulaci kaolinitu za použití chitosanu je hodnota pH. Flokulace říčních naplavenin (zákalu) použitím samotného chitosanu je velmi snadná v případě, že látky obsažené v říční vodě jsou spojeny s humusovým materiálem [95].

Chitosan byl efektivně použit také při koagulaci suspenze bentonitu. Voda s požadovaným zákalem byla připravena smísením 5 g.l⁻¹ bentonitu v 25 ml deionizované vody. Úprava chitosanu byla provedena pomocí čtyř různých solí [Na₂SO₄, NaHSO₄, (NH₄)₂SO₄ a KHSO₄], spolu s H₂SO₄. Optimální koncentrace chitosanu potřebná pro maximální koagulaci bentonitu byla 5 mg.l⁻¹, s procentuálním odstraněním cca 76 % při pH 6, a to po 30 minutách koagulace. Mezi použitými přísadami solí byl pro koagulaci chitosanem nejúčinnější NaHSO₄. Procentuální odstranění bentonitu vzrostlo ze 76 % na 88 % při úpravě chitosanu s přísadkou 0,05 mol.l⁻¹ NaHSO₄.

Koagulace bentonitu chitosanem byla závislá na hodnotě pH, protože nižší dávka chitosanu vyžadovala kyselé pH.

Nárůst odstranění bentonitu v souvislosti s poklesem pH objasňuje vliv účinku neutralizačního náboje a elektrostatické interakce v kyselé oblasti pH. Přídavek NaHSO₄ vykazuje lepší koagulační účinnost než chitosan bez přísadky v celém použitém rozsahu pH (3-8). Chitosan upravený NaHSO₄ je snadná a cenově přijatelná metoda, která může být jednoduše aplikována na úpravách vody a čistírnách odpadních vod [96].

Odstranění huminových látek chitosanem

Chitosan byl účinný a ekologicky příznivý v případě odstranění vysokomolekulárních huminových látek a jiného organického znečištění obsaženého ve vodě. Při jeho aplikaci dochází k výraznému snížení zákalu a barvy. Dávky použité pro odstranění znečištění jsou vesměs velmi nízké a pohybují se v jednotkách mg.l^{-1} . Pro zlepšení účinnosti se doporučuje přidat k dávce chitosanu pomocné koagulační činidlo, například malé množství Fe (III).

Takto lze podstatně zlepšit odstranění podílu huminových látek se střední molekulovou hmotností, což může současně vést k odstranění velkého podílu potenciálních prekurzorů škodlivých vedlejších produktů dezinfekce a také k potenciálnímu růstu asimilovaného organického uhlíku přítomného ve vodovodní síti.

Rovněž bylo prokázáno, že náboj neutralizace byl spouštěcím mechanismem koagulace. Měřením povrchového náboje koagulované surové vody po neutralizaci byl prokázán pozitivní povrchový potenciál vloček. Zjištěný potenciál jednoznačně prokázal účast nadbytku chitosanu na hromadění vloček. Proto lze konstatovat, že elektrostatické místa a přemostění mohou být významným mechanismem flokulace. Molekulární hmotnost chitosanu nemá podstatný vliv na maximum odstranění huminových látek [97].

Aplikace chitosanu při úpravě vody

Chitosan má, v porovnání s běžnými chemickými flokulanty, následující přednosti: nižší potřebné dávky, rychlejší sedimentaci suspendovaných látek a iontů kovů a snadnější úpravu kalů, které nejsou dále považovány za znečištění. Kromě toho může také ovlivňovat chemickou spotřebu kyslíku. Nicméně aplikace chitosanu jako flokulantu bude při úpravě vody nákladnější, než běžné chemické flokulanty. Proto se autoři některých studií zaměřili na možnost přípravy levnějšího směsného flokulantu obsahujícího chitosan vyrobený ze skořápek humrů [82, 85] a jiné chemické flokulanty, např. polyaluminium chlorid (PAC). Tento směsný chitosanový flokulant by měl nejen snížit náklady na flokulaci, ale také zlepšit koagulaci, v porovnání se samotným chitosanem a běžnými chemickými flokulanty. Lze předpokládat, že aplikace směsného flokulantu umožní redukovat sekundární znečištění, vyplývající z přítomnosti hlinitých iontů, až na 85 %. Používání kalu, po flokulaci PAC, způsobuje znečišťování zemědělské půdy hlinitými ionty a má za následek pokles úrody; kromě toho může nepříznivě ovlivňovat lidské zdraví. Protože PAC patří mezi nejčastěji používané flokulanty, lze doporučit zavedení a použití směsného chitosanového flokulantu, místo PAC, při úpravě a čištění vody. Zmiňovaný chitosanový flokulant byl připraven z 1% chitosanu, 2% polyaluminium chloridu (PAC) a křemičitanu sodného smíchaných v hmotnostním poměru 1:100-200:10-20. Jeho optimální dávka byla vyjádřena jako hmotnostní poměr směsného flokulantu (mg.l^{-1}) a chemické spotřeby kyslíku (mg.l^{-1}) 1:8,0 - 8,8. Při jeho použití se zvýšila účinnost úpravy vody vzhledem k aplikaci PAC.

Konkrétně bylo prokázáno, že odstranění organických látek bylo zvětšeno o 1,8 - 23,7 %, odstranění pevných suspendovaných látek o 50 % a odstranění hlinitých iontů o 62,2 - 85,5%. Náklady na aplikaci směsného flokulantu poklesly o 7 - 34 % ve srovnání s čistým PAC. Náhrada běžných koagulantů zmiňovaným směsným flokulantem s obsahem chitosanu přináší obrovské ekonomické a environmentální výhody při úpravě vod [98].

V souvislosti s huminovými kyselinami byla provedena srovnávací studie flokulace chitosan hydrochloridem (CH) a chitosan glutamátem (CG). Interakce byly studovány pomocí koloidní titrace proudícím potenciálním detektorem a UV-VIS spektrofotometrií. Studie byla zaměřena na účinnost flokulace těchto dvou iontových forem chitosanu. Přidání rozpuštěného a plně protonizovaného chitosanu jako flokulantu k roztoku huminových kyselin mělo za následek vznik polyelektrolytického komplexu a jeho další srážení při pH blízkém isoelektrickému bodu, s účinností odstranění zbarvení v rozmezí 95 až 100 %. Dávka flokulantu pro CG byla při pH 7 dvakrát nižší než pro CH, čímž byla významným způsobem potvrzena vyšší flokulační účinnost ionizované formy. Přidáním soli Fe (III) k roztoku flokulantu se výrazně zvýšila účinnost odstranění zbarvení na 98-100 % pro CH i CG, a to při nízké koncentraci flokulantu, větším rozsahu pH a menším množství vzniklých sraženin. Účinnost aplikovaných flokulantů je možno seřadit následovně: CG-Fe(III) > CH-Fe(III) ≥ CG > CH [92].

Použití chitosanu pro flokulaci bakterií

Schopnost chitosanu flokulovat bakteriální suspenze se liší v závislosti na jeho koncentraci a použitém typu. Dosud nebyl pozorován a popsán vliv povrchových charakteristik, jakými jsou například bakteriální povrchový náboj nebo hydrofobita při flokulaci chitosanem o různém složení. Při flokulaci gramnegativních bakterií (*E. coli*) nehrají elektrostatické interakce významnou roli. Přítomnost reziduí 2-acetamido-2-deoxy-β-D-glukopyranosy měla při flokulaci významný čistící účinek. Spíše než klasické stanovení povrchového náboje buňky a její hydrofobity je potřebný vhodnější přístup k vysvětlení vzájemných odlišností v interakcích různých bakterií a chitosanu [99].

Antibakteriální účinky chitosanu byly rovněž studovány i v souvislosti s jeho molekulovou hmotností a použitou koncentrací. Byl sledován vliv chitosanu na antibakteriální aktivitu *E. coli*. Chitosan o rozdílné molekulové hmotnosti se stejným stupněm deacetylace byl získán metodou hydrolýzy CH₃COOH. Kyselina octová o koncentraci 200 mg.l⁻¹, použitá jako rozpouštědlo chitosanu, měla antibakteriální účinky. Všechny vzorky chitosanu měly vhodné antibakteriální účinky ve vysokých koncentracích (přes 200 mg.l⁻¹), naopak vzorky s nízkou koncentrací (20 mg.l⁻¹) podporovaly růst *E.coli*. Ostatní vzorky zastavily růst *E. coli* v rozmezí koncentrací od 50 do 100 mg.l⁻¹, přičemž byla antibakteriální aktivita ovlivněna molekulovou hmotností chitosanu. Antibakteriální aktivita chitosanu s malou molekulovou hmotností byla vyšší než u vzorků s vysokou molekulovou hmotností. Účinnější bylo, pokud byl vzorek chitosanu přidáván již v době kultivace, tj. kdy chitosan způsobil odstranění bakterií vločkováním a přispěl tak k jejich mortalitě [99].

Koagulace chitosanem při nízkých, ekonomicky efektivních dávkách – vliv na filtraci částic a na odstranění patogenních mikroorganismů

V Severní Americe byl proveden pokus zaměřený na náhradu anorganických koagulantů koagulanty organickými. Bylo zjištěno, že účinnost koagulace chitosanem je srovnatelná, případně vyšší než účinnost koagulace prováděná pomocí hlinitých solí v různých typech vod. Chitosan jako koagulant byl použit i v další studii. Byla studována koagulace kryptosporidií a polystyrenových mikrokuliček, které měly shodný rozměr jako oocysty kryptosporidií. Účinnost odstranění byla zjišťována pro následující dávky chitosanu: 0; 0,1; 0,5 a 1 mg.l⁻¹.

Chitosan (při nízké a cenově přijatelné dávce $0,1 \text{ mg.l}^{-1}$) výborně zredukoval zákal po filtraci; bylo dosaženo shodných výsledků, jako při použití hlinitých koagulantů s následnou filtrací, kdy koncentrace hlinitých solí byla 5 mg.l^{-1} . Při koagulaci kryptosporidií při dávkách $0,1$; $0,5$ a 1 mg.l^{-1} chitosanu s následnou filtrací bylo dosaženo stejného výsledku, jako při filtraci bez předcházející koagulace; na základě tohoto zjištění lze konstatovat, že odstranění kryptosporidií nebylo v tomto případě dostatečné. Mikrokuličky polystyrenu, které měly rozměr oocyst kryptosporidií, se však podařilo odstranit. Z prezentovaných výsledků jednoznačně vyplývá, že mikrokuličky polystyrenu nemohou být použity pro srovnání koagulace pomocí chitosanu [100].

Odstranění chlorfenolů z podzemní vody

Kromě povrchových vod byl chitosan použit také pro vody podzemní, konkrétně pro odstranění chlorfenolů. Cílem bylo zhodnotit schopnost eliminace CPs (chlorfenolů) za použití chitosanu. Byly porovnávány sorpční kapacity pro PCP (pentachlorfenol), bobtnání kuliček a typy vloček chitosanu při různých teplotách. Pozornost byla věnována rovněž nízké teplotě, pH a změně salinity, dále zastoupení chloru jako substituentu benzenového jádra a posouzení sorpční schopnosti.

Při adsorpčních kinetických experimentech byl přidáván vločkovitý typ chitosanu v množství $0,2 \text{ g}$ do 500 ml baňky, ve které bylo 200 ml vodného roztoku PCP. Inkubační doba vodných roztoků byla 2 hodiny, a to před přidáním chitosanu. Roztoky byly třepány při 150 rpm a určených teplotách v třepacím inkubátoru. Vzorky 10 ml roztoku byly odebrány pomocí injektoru ve vhodných intervalech.

Pro posouzení adsorpčních křivkových experimentů byl přidáván vločkovitý nebo kulovitý typ chitosanu v množství $0,1 \text{ g}$ do 300 ml baňky, která obsahovala 100 ml vodných roztoků různých CPs s pH v rozmezí 5 až 8, s koncentracemi NaCl od 0 % do 7 %. Vodné roztoky byly inkubovány při 5°C , 2 hodiny před přidáním chitosanu. Roztoky byly míchány při teplotě 5°C , počet otáček za minutu byl 150. Konečná rovnováha byla dosažena po čtyřech dnech; poté bylo odebráno 10 ml . Pro analýzu vzorků byla použita metoda HPLC.

Výsledky ukázaly, že nižší teplota pravděpodobně snižuje adsorpci. Při nízkém pH a v přítomnosti chloridových iontů se lépe sorbuje PCP; sorpce CP je tím větší, čím více chloru je substituováno. Pozice chloru na benzenovém jádře nemá významný vliv na sorpci [101].

Úprava odpadní vody z lihovarů pomocí chitosanu

Čištění odpadních vod může být jednou z dalších aplikací chitosanu. Jednou z možných aplikací je například čištění odpadní vody z produkce vína pomocí chitosanu jako iontoměniče. Předpokládá se, že tyto vody mohou být zdrojem vážných ekologických problémů. Zbytky po destilaci vín jsou charakterizovány vysokou koncentrací organických kyselin a polyfenolů, které mají za následek stanovení vysokých hodnot chemické spotřeby kyslíku. Závažným problémem je i nedostatečné využití odpadních produktů. Smyslem současného výzkumu v této oblasti je aplikovat iontově výměnný proces s chitosanem a dosáhnout čištění odpadní vody bez předchozí separace.

Chitosan byl aplikován ve formě nažloutlých mikroporézních vloček stejné velikosti. Měření kapacity chitosanového ionexu bylo provedeno experimenty s modelovými vinnými odpady s desetinásobným zředěním. Pět roztoků chitosanu o různých koncentracích (2, 3, 5, 10 a 15 g.l⁻¹) bylo přidáno k 50 ml modelové vody a mícháno při 20 °C po dobu 210 minut.

Kinetika adsorpce organické kyseliny na povrchu ionexu byla studována měřením změn pH ve směsi v definovaných časových intervalech. Při koncentraci chitosanu 10 a 15 g.l⁻¹ dosáhl proces rovnováhy za 90 minut, avšak s nižší koncentrací až za 180 minut. Po poslední sérii modelových měření byly kapalně vzorky separovány centrifugací, dále bylo posuzováno odstranění zabarvení a pokles chemické spotřeby kyslíku. Nejlepších výsledků bylo dosaženo při koncentraci chitosanu 10 g.l⁻¹ po dobu 90 minut, a to především v prvních třiceti minutách čistícího procesu [102].

Číření džusu pomocí chitosanu

V potravinářském průmyslu se chitosan často uplatňuje při zpracování ovocných šťáv. Koagulace je důležitým krokem při zpracování ovocné šťávy; v tomto případě se nejčastěji používá mikrofiltrace, enzymová úprava, případně se aplikuje běžné pomocné čířidlo, kterým může být bentonitová želatina, polyvinylpyrolidin nebo kombinace těchto sloučenin. Chitosan byl posouzen jako efektivní koagulační prostředek, který pomáhá účinně oddělit suspendované částice z nápojů. Chitosan je netoxický, biodegradabilní a proto může být použit jako alternativní koagulant při rafinaci ovocné šťávy, a to díky jeho rozpustnosti v organických kyselinách.

Džus byl získán z několika druhů ovoce rozmixovaných mixérem při 8 000 otáčkách za minutu, po dobu 3 minut; potom následovala filtrace. Takto ošetřený extrahovaný džus byl uskladněn při teplotě 4 °C až do jeho použití.

Chitosan rozpustný ve vodě byl připraven hydrolýzou chitosanu se 7 % kyselinou octovou. Hydrolýza byla uskutečněna při teplotě 95 °C po dobu 20 hodin. Nadbytečná kyselina byla odstraněna při teplotě 60 °C pomocí rotační vakuové odparky. Chitosan byl extrahován vodou a sušen lyofilizací; 5 ml 2% roztoku chitosanu (100 mg rozpuštěného chitosanu) bylo použito k očištění 50 ml ovocné šťávy. Další zvýšení koncentrace chitosanu číření nezlepšilo. Prudké snížení zákalu šťáv byl zaznamenán ihned po přidání roztoku chitosanu a pokračoval po 30 minutách pro grepový a pomerančový džus a po 60 minutách pro ostatní druhy ovoce. Zákal se postupně snižoval a rovnováhy bylo dosaženo po 90 minutách. Bentonit a želatina, rovněž využívané jako koagulanty v potravinářství, byly v daném technologickém procesu mnohem méně účinné než chitosan [103]

Porovnání chitosanu s běžnými koagulanty

Mezi nejvíce používané anorganické koagulanty patří síran hlinitý, síran železitý a chlorid železitý. Nevýhodou těchto koagulantů je malé rozmezí pH pro průběh efektivní koagulace, dále sekundární znečištění kalu a vysoké náklady na nakládání s těmito kaly. U hlinitých koagulantů se vyskytuje problém se zbytkovým hliníkem v upravené vodě, který má negativní dopad na zdraví člověka.

Tyto údaje vedly k tomu, že bylo provedeno porovnání účinnosti anorganických koagulantů (síranu hlinitého a síranu železitého) a přírodního polymeru chitosanu.

Nejlepší výsledky s chitosanem, dosažené při pH 5,5 a 6,0, byly porovnány se síranem železitým a síranem hlinitým po době agregace 10 a 40 minut. Dávky chitosanu byly velmi nízké (v jednotkách mg.l^{-1}) a jeho účinnost byla po 40 minutách agregace velmi blízká síranu hlinitému. Srovnání dávky vysokomolekulárního koagulantu s dávkami anorganických koagulantů je obtížné, protože vyjádření v mg.l^{-1} není vhodné. Dávky chitosanu byly proti dávkám síranu železitého a hlinitého 15–30krát nižší. Po rozpuštění v kyselině nese chitosan kladný náboj po celé délce svého řetězce na aminoskupinách.

Při snižování pH vody je redukován polární charakter huminových látek díky protonaci karboxylových skupin. Snížení povrchového náboje huminových látek a vyšší hustota náboje chitosanu mohou vysvětlit, proč lze použít nízkých dávek chitosanu pro účinnou koagulaci. Pomocí prezentované studie bylo zjištěno, že optimálních výsledků bylo dosaženo při použití síranu hlinitého, se kterým bylo dosaženo téměř 90% odstranění barvy. Zbytkové koncentrace hliníku se pohybovaly pod $0,1 \text{ mg.l}^{-1}$. Síranu železitému však chitosan konkuroval jak po 10, tak i po 40 minutách agregace [104, 105].

Koagulačními testy prováděnými s kombinací dvou koagulantů (síran železitý a chitosan), byla zjištěna vzájemná zastupitelnost obou koagulantů [105].

V další studii jsou posuzovány provedené koagulační testy s chitosanem na modelové vodě, s hodnotou kyselinové neutralizační kapacity $\text{KNK}_{4,5}$ od $0,15 \text{ mmol.l}^{-1}$ do $1,35 \text{ mmol.l}^{-1}$. V tomto případě byla prokázána dobrá koagulační účinnost chitosanu v širším rozsahu pH. Hodnota pH, při optimálních dávkách chitosanu od 3 mg.l^{-1} do 6 mg.l^{-1} , se pohybovala v rozmezí 4,5 – 7,5. Se síranem hlinitým a síranem železitým nelze v tomto rozsahu pH koagulaci efektivně provádět. Nevýhodou anorganických koagulantů je proto malé rozmezí pH pro průběh efektivní koagulace, dále sekundární znečištění kalu a vysoké náklady spojené s nakládáním s těmito kaly. Kromě toho, a to především u hlinitých koagulantů, se rovněž vyskytuje problém se zbytkovým hliníkem v upravené vodě, který má, jak již bylo řečeno, negativní dopad na zdraví člověka. Vzhledem k tomu, že chitosan je netoxický a biodegradabilní, můžeme předpokládat, že vodárenské kaly by mohly být dále využívány, například v zemědělství [106].

Koagulace a chlorace povrchové vody: srovnání chitosanu a kovových solí

Chitosan byl již doporučen jako možná náhrada běžných koagulantů, především v souvislosti s nízkou toxicitou upravené vody. Za určitých specifických podmínek se však ukazuje, že při srovnání s běžnými koagulanty může chitosan v některých případech naopak toxicitu zvyšovat. Chitosan byl porovnáván s koagulanty síranem hlinitým a chloridem železitým, a to při odstraňování zákalu a přírodních organických látek. Koagulace a koagulace/chlorace povrchové vody probíhala při různých hodnotách pH a akutní toxicity na *D. magna*. Při hodnocení akutní toxicity byla u upravených vzorků voda obohacena také huminovými kyselinami.

Schopnost chitosanu odstraňovat zákal byla větší při počátečních hodnotách pH a zákalu. Chlorid železitý byl nejlepším koagulantem při hodnotách pH 5,6 a 7. Účinnost koagulace chitosanem při vyšších hodnotách pH (7,0 a 7,7) byla podstatně nižší, při porovnání s oběma anorganickými koagulanty.

Účinnost odstranění přírodních organických látek vyjádřených hodnotami aromaticity (měřená jako absorpce záření při vlnové délce 254 nm - UV_{254}) a hodnotami TOC (celkový organický uhlík) byla pro zvolené koagulanty odlišná. Aplikace chitosanu vedla k nižším hodnotám UV_{254} a nižšímu odstranění TOC, v porovnání se síranem hlinitým a chloridem železitým, a to při všech hodnotách pH. Při použití chloridu železitého jako koagulantu bylo dosaženo vyššího odstranění celkového organického uhlíku rovněž při všech hodnotách pH. Síran hlinitý byl účinnější při snížení zápachu, a to při hodnotě pH 6 a 7.

Všechny použité koagulanty snížily aktuální toxicitu ze 100% na 0% imobilizaci. U vzorků vody obohacené huminovými kyselinami o koncentraci 10 mg.l^{-1} vzrostla toxicita z 0 % na 100 %. Huminové kyseliny podpořily sorpci kovů a v důsledku toho došlo ke zvýšení toxicity pro zvířata.

Chlorace vody po koagulaci snížila toxicitu u všech aplikovaných koagulantů, kromě koagulace síranem hlinitým o dávce 60 mg.l^{-1} . Pořadí toxicity koagulantů bylo chitosan > chlorid železitý > síran hlinitý. Na druhé straně koagulace spojená s chlorací huminových kyselin vedla k podstatnému snížení toxicity. Lze se proto domnívat, že toxicita koagulace s chlorací povrchových vod vychází pravděpodobně z komplexních mechanismů, které mohou záviset na jiných faktorech, kterými mohou být: druh kovů rozpuštěných ve vodě, počáteční koncentrace huminových kyselin, typ a dávka koagulantu, zbytková koncentrace huminových kyselin po koagulaci, tvoření komplexů kovů s humáty, dávky chloru a tvorba vedlejších produktů chlorace.

Na základě tohoto objasnění se můžeme domnívat, že použití chitosanu při obvyklé úpravě vod může vést k větší toxicitě upravené vodě, v porovnání s běžně používanými koagulanty, a to v závislosti na charakteru povrchové vody (koncentrace jednotlivých kovů a huminových kyselin) a chemikáliích použitých při oxidaci nebo dezinfekci (např. chlor, oxid chloričitý, ozon) [107].

2.1.9 Úprava huminových vod koagulací

Na odstranění huminových látek z přírodních vod bylo navrženo mnoho metod, z nichž nejčastěji jsou doporučovány adsorpce na uhlí a hlíně, ozonace, flokulace syntetickými polymery, membránová filtrace a koagulace solemi Al a Fe.

Při vyšší koncentraci barevných látek ve vodě nestačí jen koagulace a následné separační procesy k dosažení jakosti upravované vody. Proto je nutno použít jiné způsoby úpravy vody, jakými jsou např. sorpce a oxidace. Při sorpci se jako sorbent používá nejen práškovité nebo zrnité aktivní uhlí, ale i jiné aktivní materiály, například sorbenty na bázi silikátů, aluminosilikátů, anexy apod.; tato úprava je však neekonomická.

K chemické oxidaci huminových látek se používá chlor, manganistan draselný nebo ozon. Při nízkých dávkách oxidačního činidla se ve vodním prostředí organické látky většinou zcela nezoxidují, dojde jen ke změně jejich struktury (např. ke změně počtu funkčních skupin, rozštěpení na molekuly o nižší molekulové hmotnosti apod.). Účinnost oxidace a rychlost spotřeby oxidačního činidla závisí na jeho koncentraci, charakteru a složení odstraňovaných látek, složení vody, teplotě aj. [108].

Při úpravě vod jsou huminové látky problematické zejména proto, že koagulační jsou odstraňovány vesměs vysokomolekulární huminové látky. Bylo prokázáno, že účinnost odstranění je u nízkomolekulárních fulvokyselin podstatně menší a některé jejich frakce nelze dokonce odstranit vůbec; jedná se především o fulvokyseliny, jejichž relativní molekulová hmotnost je menší než 500 Da. Při úpravě huminových vod čiřením se dosahuje největšího efektu spíše v kyselé oblasti, při hodnotě pH od 4 do 6 [1].

Jednou z rozhodujících vlastností huminových látek, které jsou důležité pro separační procesy, je velikost molekul nebo částic. Větší molekuly se lépe separují koagulačními, sedimentačními a filtračními procesy, než malé molekuly, případně částice. S rostoucí koncentrací huminových látek a hodnotou pH se velikost molekul nebo částic zmenšuje, čímž se podstatně zhoršuje účinek separace. V kyselých roztocích tvoří huminové látky velké a dobře separovatelné agregáty nebo micely, jejichž struktura je nehomogenní. Molekuly huminových látek jsou v různých částech různě polární, a proto se v micelách orientují vždy polárnější částí k polárnímu rozpouštědлу, tj. k vodě.

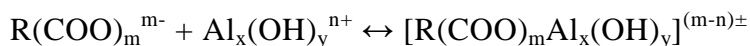
Uvnitř micely jsou soustředěny méně polární části molekul (micelární koloidy). Mezi charakteristickými skupinami jednotlivých molekul rovněž vznikají vodíkové můstky, jejichž energie je vyšší než energie van der Waalsových sil [4].

Faktory ovlivňující průběh koagulace huminových vod

Při čiření huminových vod s velmi nízkou koncentrací HCO_3^- iontů se uplatňuje mechanismus neutralizace náboje částic huminových látek nehydrolyzovanými nebo částečně hydrolyzovanými ionty hliníku, nebo polymerními ionty. Tento mechanismus je charakterizován relativně pomalou hydrolyzou koagulantu (hlavně při nízkých teplotách upravované vody), což bývá příčinou zvýšeného obsahu zbytkového koagulantu v upravované vodě.

Podmínkou optimálního průběhu destabilizace je vyrovnaní kladného a záporného náboje. Přebytek záporného náboje, způsobený nedostatečně velkou dávkou koagulantu v porovnání s optimální dávkou, nebo přebytek kladného náboje vzniklý na základě aplikace vyšší dávky koagulantu než odpovídá optimální dávce, případně vyšší obsah přirozeného hliníku ve vodě při nízkém organickém zatížení, vedou ke zhoršení průběhu procesu a podstatnému snížení účinnosti.

Destabilizační reakci je možné znázornit rovnicí:



Pro $m > n$ bude náboj výsledného komplexu záporný, naopak pro $n > m$ bude celkový náboj komplexu kladný. Mechanismus je charakterizován relativně pomalou hydrolyzou koagulantu (při nízkých teplotách upravované vody), která je často příčinou zvýšeného obsahu zbytkového koagulantu v upravené vodě. Podmínkou optimálního průběhu uvedené reakce je vyrovnaní kladného a záporného náboje.

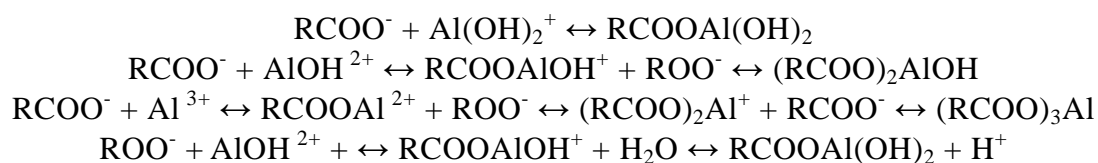
Přebytek záporného náboje (nedostatečná dávka koagulantu) nebo přebytek kladného náboje (vyšší dávka koagulantu než odpovídá optimální dávce, popř. vysoký obsah přirozeného hliníku ve vodě při nízkém organickém znečištění) vede ke zhoršení průběhu procesu a k podstatnému snížení účinnosti.

Optimálního výsledku neutralizace náboje lze dosáhnout při určité hodnotě pH; závisí to však především na koncentraci přirozených organických látek. Optimální koncentrace vodíkových iontů v upravované vodě je lineární funkcí koncentrace huminových látek v upravené vodě. Při agregaci opačně nabitých částic huminových látek a koagulantu nevznikají ihned částice bez elektrického náboje, ale vznikají částice s menším nábojem se značnou adhezní schopností. Struktura komplexů huminových látek s hliníkem je různá, a to v závislosti na dávce koagulantu a podmínkách koagulace. Při nízkých dávkách koagulantu komplexy obsahují $\text{Al}(\text{OH})_3$ a organické látky. Příčina agregátní stability huminových látek ve vodě je poněkud jiná. Přirozené huminové látky obsahují ve své struktuře velké množství hydrofilních, silně polárních skupin (karboxyly, methoxyskupiny a hydroxyskupiny). Dipóly molekuly vody se v okolí těchto funkčních skupin prostorově orientují a vytváří okolo organické makromolekuly prostorově orientovaný hydratační obal, díky kterému se makromolekuly navzájem odpuzují a samovolně nekoagulují do větších celků [2]. Při dostatečné koncentraci huminových látek, iontů kovů a vhodném pH vznikají nerozpustné soli huminových látek, především nerozpustné soli hliníku, železa, vápníku, hořčíku, ale také těžkých kovů [4].

Mechanismy koagulace huminových vod

Zabarvení přirozených vod je způsobeno přítomností huminových látek. Huminové vody jsou charakterizovány nízkou hodnotou pH a $\text{KNK}_{4,5}$ a velmi často zvýšeným obsahem přírodního hliníku. Vysokého efektu odstranění barevných huminových látek čiřením hlinitými solemi se dosahuje ve dvou oblastech pH, a v oblasti pH 5 (mechanismus neutralizace elektrického náboje huminových látek nábojem produktů částečné hydrolýzy koagulantů) a v oblasti pH 7 (oxidačně redukční vlastnosti). Mechanismus eliminace fulvokyselin hlinitými koagulanty závisí především na formě hliníku přítomného ve vodě (monomerní nebo polymerní forma). Možné mechanismy odstraňování organických kontaminantů z vody koagulací za různých podmínek jsou uvedeny v tabulce 7.

Při úpravě huminových vod čiřením se nejčastěji vyskytuje úplná hydrolýza hlinitých nebo železitých solí a následný rozklad hydrogenuhličitanových iontů. Dále probíhají reakce aniontů huminových kyselin s ionty $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ a $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, přičemž mohou probíhat i reakce produktů částečné hydrolýzy s huminovými látkami:



Vliv charakteru huminových látek

Průběh a účinnost koagulačních procesů používaných pro odstraňování huminových látek z vody výrazně ovlivňuje, kromě iontového složení vody, koncentrace a charakter ve vodě se vyskytujících přirozených látek. Jedná se zejména o jejich molekulovou hmotnost, druh, počet, umístění a disociační schopnost funkčních skupin těchto látek. Rovněž se zde uplatňuje také charakter huminových látek (aromatický nebo alifatický, počet kondenzovaných aromatických jader, počet a délka postranních řetězců).

Huminové látky separované uvedenými mechanismy se značně liší nejen molekulovou hmotností, disociací funkčních skupin, tvorbou komplexů s koagulantem, ale především schopností oxidace a tvorbou vedlejších produktů dezinfekce.

Tab 7. Mechanismy odstraňování přirozených organických látek z vody koagulací [4]

Podmínky	Mechanismy odstraňování koloidních látek	Mechanismy odstraňování přirozených látek z pravých roztoků
Okyselení na pH 1	Neutralizace náboje ionty H^+ , potlačení dvojvrstvy	Vysrážení nerozpustných kyselin
Přídavek koagulantu	Absorbance a vytváření můstků nebo neutralizace náboje, při vyšších dávkách, neutralizace produkty částečné hydrolýzy	Vysrážení Al nebo Fe humátů spolu s hydroxidy, spolusrážení včetně adsorpce huminových kyselin na částicích hydroxidů
Přídavek polymeru	Neutralizace náboje nebo adsorpce a mostění	Vytváření nerozpustných komplexů humátů s polymery
Dávkování vápna (pH 9,5-10,5)	Vysrážení $CaCO_3$ se strháváním částic huminových látek	Vysrážení humátu vápenatého, sorpce huminových kyselin na krystaly kalcitu
Dávkování vápna (pH 11)	Neutralizace náboje, vytváření komplexů Mg s huminovými látkami	Adsorpce s možností neutralizace náboje hydroxidem hořečnatým

Poměr koncentrací látek tvořících komplexy s koagulantem a látek neodstranitelných z vody koagulací většinou rozhoduje o účinnosti koagulace i následné dezinfekce.

Huminové látky separované mechanismem tvorby komplexních solí huminových látek s produkty částečné hydrolýzy koagulantu jsou charakterizovány nižší molekulovou hmotností (200-600, výjimečně až 800), přičemž složení komplexů je závislé na molekulové hmotnosti, pH a teplotě vody.

Proces koagulace se řídí průběhem chemické reakce mezi částicemi huminových látek a hydroxykomplexy Al nebo Fe, tj. kinetikou reakce závislou zejména na molekulové hmotnosti a reaktivitě karboxylových funkčních skupin. Významná je také závislost na iontové síle a na teplotě roztoku, v porovnání se závislostí na hydraulických podmínkách.

Nevýhodnější způsob odstraňování látek tvořících komplexy z vody je koagulační filtrace s využitím hlinitých koagulantů, přičemž je nutné, aby reakce probíhala dostatečně dlouhou dobu (flokulace 15 – 25 minut); dále následuje filtrace přes písek s menší zrnitostí filtrační náplně, případně dvoustupňová filtrace. Bylo zjištěno, že i po dokonale provedené koagulaci zůstávají ve vodě látky, které lze tímto procesem z vody odstranit.

Jsou to zejména látky s velmi nízkou molekulovou hmotností (kolem 200) a relativně větším počtem karboxylových a hydroxylových skupin, často také alkoholických skupin na postranních řetězcích molekul huminových látek. Počet a druh funkčních skupin (zejména karboxylové a hydroxylové) lze stanovit např. UV a IR spektroskopii.

Značné rozdíly je možno pozorovat při oxidaci huminových látek. Vysokomolekulární látky, obvykle přítomné v surové nebo nedokonale upravené vodě, se oxidují snáze, na rozdíl od látek neodstranitelných koagulací, jejichž rychlost oxidace je podstatně menší nebo dokonce zanedbatelná; tzn., že dokonale vyčiřená voda obsahuje přebytek dezinfekčního činidla po značně dlouhou dobu. Podmínkou dokonalé dezinfekce je proto odstranění všech vysokomolekulárních podílů huminových látek koagulací, popř. adsorpcí na zrněném aktivním uhlí [109].

2.1.10 Způsoby odstranění léčiv

Metody používané pro odstraňování léčiv z čistírny odpadních vod

V roce 2004 byla v USA provedena rozsáhlá studie, zaměřená na zjišťování přítomnosti různých organických látek, včetně léčiv, detergentů, polyaromatických uhlovodíků, rostlinných a živočišných steroidů, pesticidů, repelentů, a to v odpadních vodách a v kalech z ČOV. Sledovaly se zejména koncentrace acetaminofenu, karbamazepinu, sulfatiazolu, pyrenu, indolu, ampicilinu, ibuprofenu, penicilinu, tetracyklinu, warfarinu aj. Protože se mnoho látek vyskytovalo ve velmi nízkých koncentracích, byly následně odstraňovány organické látky, které vykazovaly hodnoty nad mezí stanovitelnosti použitých metod. Koncentrace se pohybovaly řádově od několika setin až po stovky $\mu\text{g.l}^{-1}$, a to v závislosti na jejich hydrofilní nebo hydrofobní povaze.

Pro odstranění organických látek byla použita koagulace, dezinfekce nebo adsorpce na aktivním uhlí. Při koagulaci byl jako koagulační činidlo použit chlorid železitý; pH bylo v tomto případě upravováno pomocí kyseliny sírové na hodnoty v rozmezí 4,5 – 5,5. Doba sedimentace byla stanovena na 15 až 20 minut. Účinnost odstranění pomocí této koagulace byla v průměru pouze 15 %.

Dalším ověřovaným postupem byla dezinfekce; jako dezinfekční činidlo byl použit chlornan sodný. Po chloraci byla ve vodě stanovena koncentrace zbytkového chloru, která se pohybovala kolem hodnoty $1,2 \text{ mg.l}^{-1}$. Doba vhodná pro primární dezinfekci byla zvolena v rozmezí 200 – 300 minut. Dezinfekcí bylo v tomto případě průměrně odstraněno 32 % sledovaných organických látek, avšak účinnost technologického procesu se pohybovala mezi 25 – 75 %, podle chemického složení jednotlivých odstraňovaných látek.

Chlorovaná voda z dezinfekčního procesu byla přivedena na filtry ze zrnitého aktivního uhlí a písku. I když doba kontaktu na filtrech byla pouze 1,5 - 3 minuty, byla účinnost odstranění organických látek v průměru až 53 %; a to přesto, že některé látky byly již odstraněny při dezinfekci a filtraci přes aktivní uhlí nebyla pro jejich odstranění nutná.

Po filtraci přes granulované aktivní uhlí (GAU) byly koncentrace některých sledovaných látek již pod detekčními limity; bylo však například prokázáno, že karbamazepin byl odstraněn z 90 %. Účinnost odstranění však kolísala, což může být vysvětleno buď střídavým výskytem těchto látek ve vodách v průběhu dne i sezóny, případně recirkulací organických látek sorbovaných na GAU a jejich následným uvolňováním během praní. Kromě toho také mohlo dojít k desorpci z GAU během vyrovnávání koncentrace s vodní fází nebo k nasycení povrchu aktivního uhlí [60,62].

Dalším způsobem odstranění léčiv z vody, v předchozích publikacích nepopsaným, je ozonace. Ozon se při čištění vody používá k více účelům, nejčastěji však k dezinfekci, odstranění pachů a chutí a k degradaci kontaminantů. V Kanadě byla provedena rozsáhlá studie, ve které byla sledována účinnost odstranění tří léčiv z vody; v tomto případě se jednalo o karbamazepin, kofein a kotinin, což je metabolit nikotinu. Při čištění bylo nejdříve použito technologických postupů založených na koagulaci/flokulaci, sedimentaci a filtraci. Protože nebylo dosaženo významného odstranění léčiv z vody, byla do celé technologie zařazena ozonace, a to za koagulaci a filtraci; v tomto případě bylo dosaženo podstatně vyšší účinnosti; bylo odstraněno 77 - 99 % karbamazepinu, 83 - 93 % kotininu a 67 - 81 % kofeinu. Ozonaci lze doporučit rovněž jako efektivní postup pro odstranění diklofenaku a naproxenu [74].

Metody odstraňování léčiv při úpravě pitné vody

Některé výzkumy zaměřené na odstraňování léčiv byly spojené s úpravou podzemní a povrchové vody na vodu pitnou. V těchto případech se testovaly běžné způsoby úpravy, tj. koagulace, sedimentace, filtrace a dezinfekce. Tyto technologické procesy byly prováděny v laboratoři i v poloprovozních podmínkách.

V rámci jedné prováděné studie byly do vody dávkovány čtyři látky (kofein, estradiol, kyselina salicylová a trovafloxacin), které reprezentovaly typově odlišné skupiny léčiv (kladně nabitě, záporně nabitě, neutrální, amfolytické); pro snadnou identifikaci byly označené uhlíkem C¹⁴.

Koagulačním činidlem byl síran hlinitý (25 mg.l⁻¹) a pro dezinfekci byl použit bělicí prostředek (zbytková koncentrace chloru byla 2 mg.l⁻¹). Dvousložkový filtr obsahoval antracit a písek. Úprava vody byla realizována bez filtrace granulovaným aktivním uhlím i s filtrace, která byla následně zařazena mezi dvousložkovou filtraci a dezinfekci. Bez filtrace na GAC bylo průměrné odstranění kofeinu 8 %, trovafloxacinu 25 %, estradiolu 9 % a kyseliny salicylové 34 %. Po zařazení filtrace na GAC vzrostlo odstranění na 94 % kofeinu, 95 % trovafloxacinu, 95 % estradiolu a kyseliny salicylové 49 % [75].

Oxidační procesy

Farmaka jsou v posledních letech považována za nově vznikající environmentální problém, a to vzhledem k jejich vstupu a perzistenci ve vodních ekosystémech, přestože se zde vesměs vyskytují v nízkých koncentracích. Pokročilé oxidační procesy (advanced oxidation processes – AOPs) jsou technologie založené na oxidaci prostřednictvím hydroxylových a jiných radikálů. Toxické a nerozložitelné sloučeniny jsou převážně oxidovány na různé vedlejší produkty a na konečné inertní produkty. Environmentální aplikace AOP jsou četné a zahrnují zejména úpravu vody a čištění odpadní vody, tj. odstranění organických a anorganických polutantů a také patogenních mikroorganismů. Dále jsou tyto postupy využívány ke snížení vzdušných polutantů a na úpravu půdy. Metody AOP přispěly k podstatnému snížení polutantů obsažených ve vodách [61].

Pokročilé oxidační procesy mohou být všeobecně definovány jako oxidační metody vodní fáze, které jsou založené na vysoké reaktivitě látek, například hydroxylových radikálů, v reakčních mechanismech spojených s destrukcí cílových polutantů.

Během posledních 30.let se výzkumná základna v oblasti vodního hospodářství zaměřila na vývoj AOP, a to zejména z důvodu rozdílnosti potřebných technologií a odlišné oblasti potenciální aplikace. Charakter těchto procesů zahrnuje především heterogenní a homogenní fotokatalýzy založené na ultrafialovém nebo viditelném záření, elektrolýzu,

ozonaci, použití Fentonových činidel, ultrazvuk a mokrou vzdušnou oxidaci; kromě toho jsou ověřovány a hodnoceny i méně běžné postupy, při kterých je využíváno ionizační záření, mikrovlny, impulsová plazma a železitá činidla. Zmiňované procesy našly rozmanité uplatnění zejména v úpravě podzemní vody, nápravě půdy, úpravě kalů z městských čistíren odpadních vod, produkci ultračisté vody a při nakládání s těkavými organickými sloučeninami a při kontrole pachu. Pokročilé oxidační procesy se používají samostatně nebo ve spojení s jinými fyzikálně chemickými a biologickými procesy. Aplikací může být předúprava, v rámci které nejprve dochází ke změně biorezistentních sloučenin na snadněji biodegradabilní meziprodukty, které následně podléhají dodatečné úpravě [61].

V různých studiích byly sledovány:

- Účinnosti úpravy: pokročilé oxidační procesy jsou často schopny úplně odstranit specifická farmaka, ale neznamená to nutně, že je proces spojen s celkovou mineralizací. V řadě případů mohou být po degradaci vedlejší produkty více biodegradabilní a méně toxické, než původní substrát. V tomto případě je vhodná dodatečná biologická úprava.
- Typ použitého oxidačního postupu: vhodná je heterogenní fotokatalýza s polovodiči, ozonace a Fentonovo nebo jiná podobná činidla. Některé z procesů však vyžadují ještě mokrou vzdušnou oxidaci, elektrolýzu nebo sonolýzu.
- Vodní prostředí: v mnoha publikovaných studiích byly použity modelové vodné roztoky a povrchové vody, odebrané převážně z řek a jezer, zatímco odpadní vody pocházející z čistíren odpadních vod nebo odpadní vody z farmaceutického průmyslu nebyly při sledování vesměs použity.
- Nejběžněji testovaná farmaka v těchto studiích: diklofenak, karbamazepin, sulfamethoxazol aj. [61]

Fotolýza

Zahrnuje interakci umělého nebo přírodního světla s cílovou molekulou a indukci fotochemických reakcí. Tyto reakce mohou vést k přímé degradaci meziproduktů, jejichž další rozklad může vést ke vzniku konečných minerálních produktů. Úprava ultrafialovým zářením se tradičně uplatňuje při dezinfekci pitné vody. Výhodou tohoto postupu, v porovnání s chlorováním, je minimalizace tvorby vedlejších produktů dezinfekce. Nedávno publikované studie potvrzují, že vodní fotochemie farmak nebyla dostatečně pochopena, a proto existuje značná část dosud neprozkoumaných oblastí [110,111].

Účinnost fotolýzy je obvykle zvýšena zářením, které je kombinováno přidavkem peroxidu vodíku. Peroxid vodíku je silné oxidační činidlo, jehož fotolytická disociace je nahrazena hydroxylovými radikály; takto dochází k výraznému usnadnění procesu degradace. Účinnost fotolytické degradace závisí na různých faktorech, mezi které lze například počítat: spektrum farmak, kvantový výtěžek fotolýzy, použitou koncentraci peroxidu vodíku, charakter vodního prostředí a také přítomnost přírodních organických látek ve vodách [112].

Ozonace

Ozon je silný oxidant reagující ve vodě na hydroxylové radikály, které jsou silnějšími oxidačními činidly než samotný ozon. Takto je vyvolána tzv. nepřímá oxidace, tj. selektivní útok na určité funkční skupiny organických molekul prostřednictvím elektrofilních mechanismů. V závislosti na druhu substrátu a na provozních podmínkách v úpravnách vody a v ČOV je oxidace ozonem obvykle upřednostňována při zvýšených hodnotách pH, především v důsledku nárůstu produkce hydroxylových radikálů. Účinnost úpravy je vyšší, jestliže je ozon kombinován se světelným zářením, peroxidem vodíku nebo komplexy železa nebo mědi, které slouží jako katalyzátory (směs H_2O_2 a Fe^{2+} je ve vodárenství používána a je známa jako Fentonovo činidlo). Ozonace se tradičně uplatňuje zejména při úpravě vody pro kontrolu pachu a chutě a při dezinfekci; rovněž je využívána při dezinfekci odpadních vod [61,113].

Oxidace Fentonovým činidlem

Fentonovo činidlo umožňuje homogenní oxidaci, k níž dochází pomocí volných radikálů, a to řetězovými reakcemi s produkovanými hydroxylovými radikály. Účinnost procesu oxidace úzce souvisí s pH roztoků, jejichž optimální hodnota by se měla pohybovat v rozmezí pH 2 až 4. Pokud zkombinujeme oxidaci Fentonovým činidlem s UV zářením, může být úprava ještě efektivnější, protože dochází k větší produkci hydroxylových radikálů v tzv. foto-Fentonově reakci. Fentonova metoda zahrnující homogenní oxidaci a fotokatalýzu je považována za optimální proces vedoucí k účinnému odstranění kontaminantů z více znečištěných odpadních vod; zejména je vhodným technologickým procesem používaným na čištění odpadních vod silně kontaminovaných rezidui léčiv, pocházejících například z farmaceutického průmyslu nebo z nemocnic. Metody založené na foto-Fentonově reakci jsou jednoduché jak na vlastní provedení, tak také na nastavení pracovních podmínek, a proto mohou být rovněž používány při odstranění znečištění, způsobeného nízkým obsahem farmak v povrchových vodách nebo v městských odpadních vodách vyznačujících se nárůstem organického zatížení [61,114].

Heterogenní fotokatalýza

Heterogenní polovodičová fotokatalýza používající TiO_2 jako fotokatalyzátor je nově vznikající technologie, která zohledňuje okolní podmínky a využívá finančně dostupné prostředky pro katalýzu. Jako finančně dostupné katalyzátory jsou při úpravě vody uplatňovány TiO_2 , ZnO a CdS . K dispozici jsou také různé krystalické formy TiO_2 . Komerčně dostupný produkt obsahuje anatas a rutil, smíchané v poměru 80:20, který přitom vykazuje mimořádnou aktivitu.

Při fotokatalytické reakci probíhající se suspenzí TiO_2 bývá koncentrace katalyzátoru důležitým parametrem ovlivňujícím celý technologický proces. Dalšími důležitými parametry jsou vlnová délka a intenzita světla, pH roztoku, který vyžaduje ionizační stav povrchu katalyzátoru; v důsledku toho je ovlivňován rozsah organické sorpce a degradace. Přídavek peroxidu vodíku jako dalšího oxidantu podporuje schopnost reagovat ve vodním prostředí, například s huminovými látkami, hydrogenuhličitany nebo s rozpuštěnými plyny. Rovněž již byla publikována možnost kombinace zahrnující fotokatalýzu a membránovou separaci. Jako katalyzátory jsou v tomto případě využívány membrány, přičemž nezreagovaná farmaka a jejich vedlejší produkty mohou být následně recyklovány fotoreaktorem [115,116].

Elektrochemická oxidace

Při dekontaminaci různých odpadních vod obsahujících organické látky včetně farmak, se používá elektrochemická oxidace probíhající na anodách vyrobených z grafitu, Pt, TiO_2 , IrO_2 a několika dalších titanových slitin. Elektrochemická oxidaci organických látek probíhá dvěma mechanismy. Prvním mechanismem je přímá anodická oxidace, při které jsou polutanty adsorbovány na povrchu anody a zničeny reakcí s anodickými elektrony. Druhým mechanismem je nepřímá oxidace, která je obvykle zprostředkována elektrochemicky vytvořenými oxidačními činidly, jakými jsou například hydroxylové radikály, ozon, peroxid vodíku aj. Účinnost elektrooxidace může být zvětšena působením rozpouštěného železa, které katalyzuje degradaci elektrolyticky generovaného peroxidu vodíku na hydroxylové radikály a tak v podstatě napodobuje Fentonovu reakci [61].

Ultrazvukové záření (sonolýza)

Poměrně novou metodou používanou při úpravě vody je sonolýza. Organické látky s nízkou rozpustností nebo vysokou těkavostí podléhají silné sonochemické degradaci; v podstatě se jedná o snahu kontaminantů kumulovat se buď uvnitř nebo okolo rozhraní plyn-kapalina. Z tohoto hlediska může být tato metoda vhodná zejména pro odstranění farmaceutických mikropolutantů. Dalšími faktory, které mohou ovlivnit účinnost této eliminační metody, jsou frekvence a intenzita ultrazvuku, druh a povaha kontaminantu, teplota a charakter vodního prostředí [61,117].

Sub-kritická vzdušná oxidace na mokré cestě

Mokrá vzdušná oxidace je termochemická metoda založená na tom, že hydroxylové radikály a jiné kyslíkově aktivní složky jsou stále při zvýšené teplotě (200-320 °C) a tlaku (2-20 MPa). Metoda má veliký eliminační potenciál při čištění průmyslových odpadních vod, při zpracování a aplikaci léčiv [118].

Koagulační procesy

Koagulace, flokulace a flotace jsou fyzikálně chemické procesy, které mohou být používány na různých stupních úpravy vody. Platí to například pro předčištění průmyslových vod před jejich odtokem do kanalizačního systému, při primárním čištění a terciálním dočištění městských odpadních vod a při úpravě vod, kde jsou obvykle používány kombinace koagulace a sedimentace s pískovou filtrací, sorpcí na aktivním uhlí a dezinfekcí ozonem nebo chlorem. Informace o předčištění průmyslových odpadních vod, které mohou představovat významný zdroj farmak v odpadních vodách, tj. zejména z farmaceutických výroby a nemocnic, jsou tyto stupně čištění nedostatečné, protože jsou zaměřené pouze na běžné parametry, jako je chemická spotřeba kyslíku, celkové suspendované látky a patogenní mikroorganismy.

Koagulační a flotační procesy byly použity pro předúpravu odpadních vod z nemocničních zařízení, při které bylo sledováno třináct farmak a výrobků osobní péče (pharmaceutical and personal care products-PPCPs). Koagulační zkoušky byly provedeny na zařízení sestaveném z přístroje Jar-test; dále pokračovala koagulace na poloprovozním zařízení. Byly použity dva obvyklé typy koagulantů, a to chlorid železitý a síran hlinitý. Surové nemocniční odpadní vody, stejně jako odtoky z koagulačního zařízení, byly čištěny na flotační jednotce. Předčištění kombinováním koagulace a flotace se ukázalo

být velmi účinným, protože bylo dosaženo průměrného 92% odstranění celkových suspendovaných pevných látek.

Konkrétně při odstranění léčiv typu analgetik (ibuprofen, diklofenak, naproxen) bylo dosaženo 30-60% účinnosti, a to v souladu s jejich nízkou lipofilitou. Flotace surových odpadních vod vedla k poněkud horším výsledkům při porovnání s koagulací-flokulací, přestože tato kombinace způsobovala zlepšení celkové účinnosti procesů. Navržená technika předčištění nemocniční odpadní vody je však prospěšná pro jejich začlenění do kontroly obvykle prováděných fyzikálně chemických charakteristik městských odpadních vod, stejně jako pro omezení zatížení některými PPCPs v kanalizačních systémech [119].

Odstraňování léčiv je velkým problémem, který je nezbytné řešit i po technologické stránce. Byla vypracována studie, zaměřena na sledování koncentrace léčiv podél technologické linky úpravy vody, kde byly současně aplikovány ozonace a filtrace aktivním uhlím. Při vzorkování léčiv byly využity pasivní vzorkovače typu POCIS. V této studii bylo prokázáno, že v surové vodě se vyskytuje několik typů léčiv v množství, které může významně ovlivňovat kvalitu pitné vody. Současně bylo prokázáno, že klasická úprava vody koagulací, sedimentací a pískovou filtrací má určitou separační účinnost a může být využita i k odstranění reziduí léčiv. Dále bylo zjištěno, že proces ozonace byl při odstraňování léčiv na úpravně vody velmi účinný [120].

2.1.11 Způsoby odstranění zákalu

Stále rostoucí potřeba pitné vody vyžaduje maximální využití různých alternativních zdrojů vody; upravovaná voda však obsahuje různé kontaminanty, což klade zvýšené nároky na technologické postupy používané při úpravě vody. K odstranění zákalů se ve vodárenství aplikuje vedle běžně používaných způsobů úpravy např. koagulace (viz kapitola 2.1), dále písková nebo vícevrstvá filtrace a membránová filtrace.

Filtrační postupy patří ke kritickým procesům posuzovaným z hlediska dosažené kvality vody, stability čistícího procesu i při kolísání vstupních parametrů; nezanedbatelná je také provozní pracnost a ekonomický provoz. Membránová mikrofiltrace vody s pomocí modulů s dutými vlákny je inovativní metoda umožňující jedním procesem připravit kvalitní pitnou vodu z různých zdrojů (povrchové, podzemní vody), a to se stabilními parametry neovlivněnými případným kolísáním kvality surové vody. Další možnou aplikací je terciární dočištění (hygienizace) odpadních vod z ČOV a její recyklace. Je považována za spolehlivější a ekonomičtější alternativu běžných, dosud používaných klasických procesů předčištění, jakými jsou flokulace, sedimentace a filtrace přes sypaná filtrační lože (písek). Membrány z dutého vlákna mají mimořádně vysokou propustnost, která usnadňuje automatickou regeneraci na místě, a to zpětným proplachem kombinovaným průtokem tlakového vzduchu. Tento postup umožňuje provoz při vysokém průtoku, čímž se prodlouží provozní doby mezi jednotlivými chemickými čištěními. Možnost kontroly neporušenosti membrán zvyšuje spolehlivost kvality výstupní vody. Zařízení umožňuje provoz i při vysokém zakalení bez použití flokulace a koagulace, rovněž poskytuje bezpečnou bariéru proti průniku mikroorganismů a tím zabraňuje jejich dalšímu pronikání do rozvodů pitné vody. Toto je významným přínosem zejména u povrchové vody z přehrad nebo řek, vzhledem k možné přítomnosti mikrobiální a parazitické kontaminace. Obvyklé dosažené hodnoty zákalu upravené vody

jsou pod 0,1 NTU. Membránová filtrace se využívá i k odstranění mikroorganismů, parazitů, bakterií a k redukci obsahu organických sloučenin.

Na úpravě vody lze aplikací pískového filtru, složeného z 40 cm písku (0,69 mm) a 20 cm antracitu (0,91 mm), dosáhnout 90-98% odstranění zákalu po 83 hodinách provozu. Upravená voda má velmi uspokojivou kvalitu i jakost [121].

Povrchové vody tekoucí i stojaté obsahují mnoho suspendovaných částic a zejména zákal. Běžně se tyto vody upravují flokulačním procesem s vhodným koagulantem a s následnou separací sedimentací a filtrací. Kromě solí železa a hliníku se začínají používat polymerní koagulanty, které často slouží jako pomocné činidlo. Pokud se použijí polymerní koagulanty, lze dosáhnout účinnosti 75-92 % u vod se zákalem 200 NTU, 94 % se zákalem 500 NTU, 95 % se zákalem 700 NTU a 1000 NTU, a to při velmi nízkých provozních dávkách [122].

Koagulační modelově připravené vody směsí chitosanu a PAC lze dosáhnout nižších dávek chitosanu a větší velikosti vloček s větší sedimentační rychlostí. Použití směsi chitosanu a PAC v poměru 4:1 vede k nárůstu sedimentační rychlosti vzniklých vloček, v porovnání s koagulační samotným chitosanem nebo PAC. Koagulační účinnost směsi smíchané v poměru 1:1 se z hlediska posouzení účinnosti pohybuje mezi účinnostmi chitosanu a PAC. Nižší dávky koagulantu souvisí nejen s nižší hodnotou pH, ale rovněž s produkcí menších vloček. Snížení otáček během rychlého míchání může snížit optimální dávku koagulantu. Koagulace bentonitu, kaolínu a jílu poukazuje na vlastnost koloidních částic snadno koagulovat s chitosanem. Koagulace přírodních vod ukazuje, že částečná náhrada PAC chitosanem může být na úpravách vody efektivnější [123].

Elektrokoagulace (shlukování koloidních částic působením elektrického proudu) je velmi efektivní zejména při odstranění zákalu, dále různých polutantů včetně barviv a současně také umožňuje redukci tvorby kalu. Při optimálních podmínkách lze dosáhnout 90 % odstranění zákalu modelové vody. Elektrokoagulace odpadní vody z textilního průmyslu, prováděná při stejných provozních podmínkách, umožňuje 82 % odstranění zákalu. Kromě toho dojde k poklesu biologické spotřeby kyslíku (83 %), chemické spotřeby kyslíku (68 %), suspendovaných látek (87 %), barvy (93 %) a obsahu těžkých kovů v koncentračním rozsahu 50-600 mg.l⁻¹ při pH 7,5-7,8 (95 %). Proces elektrokoagulace je velmi rychlý (< 15 min) a lze při jeho aplikaci dosáhnout vysokého procenta odstranění zákalu, organických látek i těžkých kovů [124].

3 Mikrobiologický rozbor

V historii mikrobiologického analyzování vod byla veškerá identifikace mikroorganismů založena na mikroskopickém pozorování objektů. Vlivem vývoje identifikačních metod, bylo mikroskopování nahrazeno fyzikálně chemickými, fyziologickými a biochemickými metodami. V současnosti jsou mikrobiologické rozborů založeny spíše na kultivačních metodách, které jsou usnadněny, tj. je nutné přísné dodržování pracovního postupu, uvedeného v ČSN či ISO normě a tím se vyloučí i případné nesrovnatelné výsledky. Mikrobiologické vyšetřování vody je založeno na sledování možného výskytu bakterií, které indikují obecné a fekální znečištění vody.

Metodika mikrobiologických rozborů prováděných v laboratořích je zaměřena na stanovení nespecifických organotrofních bakterií rostoucích na masopeptonovém agaru rozdělených podle růstové teploty na psychofilní (kultivace při 20 °C), mezofilní (kultivace při 36 °C) či organismy kultivovatelné a indikátorů fekálního znečištění (koliformní, enterokoky, *Escherichia coli*, klostridia) [125].

Přítomnost bakterií se používá pro běžný monitoring mikrobiální kvality pitné vody v distribučních sítích. Koliformní bakterie svým výskytem signalizují neodpovídající technologii úpravy vody, dodatečnou kontaminaci její distribucí, nadměrné množství živin ve vodě a neúčinnost dezinfekce při úpravě vody. *Escherichia coli* upřesňuje informaci o fekálním znečištění. Enterokoky (fekální streptokoky) jsou považovány za závažné indikátory hygienických závad. Jsou citlivější k vnějším vlivům, ve vodě se nemnoží, přežívají velmi krátkou dobu a indikují čerstvé fekální znečištění. Svou rezistencí vůči chloru indikují nedokonalou dezinfekci chlorem i v případě negativního stanovení koliformních bakterií. Anaerobní klostridia (*Clostridium perfringens*) redukují sulfity a indikují fekální znečištění dlouhodobého data. Spory mají vysokou rezistenci k chemickým a fyzikálním faktorům. Ve fekáliích se může vyskytovat i příležitostně patogenní pro člověka *Pseudomonas aeruginosa* [126].

4 Fosfor

Je známo, že sloučeniny fosforu se významně uplatňují při růstu zelených organismů ve vodě (řas a sinic) a mají klíčový význam při zhoršování kvality povrchových vod. Proto je obsah celkového fosforu uváděn jako ukazatel přípustného znečištění povrchových vod (hodnota pro vodárenské toky je 0,15 mg.l⁻¹ a pro ostatní povrchové vody 0,4 mg.l⁻¹) a ukazatel přípustného znečištění městských odpadních vod vypouštěných do vod povrchových, a to v závislosti na velikosti zdroje znečištění [1].

V praxi se znehodnocování a zhoršování kvality povrchové vody označuje jako eutrofizace. Jedná se o složitý proces obohacování stojatých a tekoucích povrchových vod živnými minerálními látkami, které zpětně vedou ke zvýšení biologické produkce a k nežádoucímu zarůstání vodního biotopu. Obecně je příčinou eutrofizace zvýšená koncentrace biogenních makroelementů, tj. sloučenin fosforu a dusíku. Povrchová voda s vysokým obsahem dusíku, fosforu a dalších biogenních prvků je nezávadná, pokud se v ní nevyskytnou bakterie, sinice, řasy a vodní živočichové, jejichž biologickou činností se její kvalita začne zhoršovat.

Eutrofizaci lze preventivně předcházet používáním detergentů, ve kterých je fosfor nahrazován křemíkem. Odpadní vody s vyšším obsahem fosforu a dusíku se upravují terciárním čištěním, které je založeno na srážení solemi hliníku, železa a vápníku. K odstranění biomasy sinic a řas se vesměs používají mechanické, biologické, fyzikální a chemické metody. Lze konstatovat, že každá z uvedených metod má své výhody i nevýhody. Na základě dlouhodobých praktických zkušeností a z výsledků prováděných výzkumných studií vyplývá, že aplikace srážecích metod (za použití hlinitých nebo železitých solí) je jednou z nejpříjemnějších možností obnovy vodních nádrží, a to jak z pohledu ekonomického a ekologického, tak také z hlediska jednoduchosti provedení a dlouhodobosti účinku [127].

Při srážení hlinitými solemi je koagulant aplikován na vodní plochu nebo přímo do dnových sedimentů, kde dojde k vysrážení nadměrného množství fosforu z vody

a k jeho trvalé fixaci v dnových sedimentech. Kromě čiřícího účinku mají tyto soli především vliv na vysrážení fosforu ve formě nerozpustných komplexů. Vzniklé vločky sedimentují a přitom odstraňují z vodního sloupce dispergované nečistoty, řasy a sinice. Vločky sedimentované na dně vytvářejí bariéru proti uvolňování fosforu ze sedimentů do vody. V důsledku toho dojde ke snížení produkce fytoplanktonu a k následnému zvýšení průhlednosti vody a zmenšení množství sedimentu organické hmoty na dně; rovněž však dojde ke zlepšení kyslíkové situace vodní plochy a k lepším životním podmínkám pro vodní organismy. Těchto poznatku bylo využito v experimentech spočívajících v aplikaci koagulantu na bázi chitosanu do modelové vody se zvýšeným obsahem fosforu [128].

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

1 Huminové látky

1.1 Metodika experimentální práce

1.1.1 Přístroje a zařízení

- pHmetr inoLab, Level 2
- konduktometr HI 8733, HANNA instruments, Portugalsko
- centrifuga T 62,2 MLW electronic; úhlový rotor 6x100 ml s možností volby otáček, bývalá NDR
- spektrofotometr Helios Gamma Thermo, Spectronics, Velká Británie
- flocculator 2000, Lemura Kemwater AB, Švédsko

1.1.2 Chemikálie

- Stanovení $\text{KNK}_{4,5}$: $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ HCl (Lachema a.s., Neratovice), směsný indikátor
- Koagulační pokus: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, chitosan Primex TM 324 (stupeň acetylce Fa:0,06; molekulová hmotnost MW 110 kD), $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
- Stanovení zbytkového koagulantu $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$: H_2O_2 (30 %, Lach – Ner, s.r.o., Neratovice), 1:1 HCl (35-38 %, Merci s.r.o., Brno), KSCN (Lach – Ner, s.r.o., Neratovice), $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Lach – Ner, s.r.o., Neratovice)
- Stanovení zbytkového koagulantu $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$: pyrokatecholová violet' $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_7\text{S}$ (Sigma – Aldrich Laborchemikalien GmbH, Německo), hexamethylentetramin $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ (Lach – Ner, s.r.o., Neratovice), směsné činidlo: HNO_3 (min. 65%, Merci s.r.o., Brno), kyselina askorbová $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, 1,10-fenantrolin monohydrát $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Lach – Ner, s.r.o., Neratovice), $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Onex, Rožnov pod Radhoštěm), kalibrační roztok Al (10 mg.l^{-1})

1.1.3 Příprava modelové vody

Pro experimentální práci byla používána modelová voda připravovaná ředěním vody odebrané z rašeliniště u obce Radostín (absorpční spektrum huminových látek je uvedeno v příloze 1) vodovodní a destilovanou vodou tak, aby bylo v příslušné sérii pokusů zaručeno konstantní složení vody. Změny kyselinové neutralizační kapacity ($\text{KNK}_{4,5}$) bylo dosahováno přidávkem $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ HCl.

Tab. 8 Základní parametry modelové vody

pH	$\text{KNK}_{4,5}$ [mmol.l ⁻¹]	χ [mS.m ⁻¹]	A ₂₅₄ (1 cm)	A ₃₈₇ (5 cm)	CHSK _{Mn} [mg.l ⁻¹]
6,7	0,4	20-22	0,17	0,15	4,5

A₂₅₄ – absorbance při 254 nm; A₃₈₇ – absorbance při 387 nm; $\text{KNK}_{4,5}$ – kyselinová neutralizační kapacita; χ – vodivost; CHSK_{Mn} – chemická spotřeba kyslíku

1.1.4 Příprava koagulačních roztoků

Síran železitý

Byl připraven 1% koagulační roztok síranu železitého z komerčního síranu železitého.

Síran hlinitý

Byl připraven 1% koagulační roztok síranu hlinitého ($30 \mu\text{mol} \cdot \text{ml}^{-1}$) z pevného $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$.

Chitosan

Byl připraven 0,5% koagulační roztok chitosanu rozpuštěním 1 g chitosanu Primex TM 324 v 200 ml $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl.

1.1.5 Metoda sklenicové zkoušky

Laboratorní sklenicová zkouška je nejčastěji používanou metodou k určení nejvhodnějšího koagulantu, dále jeho optimální dávky a hodnoty pH, doby agregace a dalších parametrů.

Optimální dávka koagulačního činidla byla zjišťována použitím laboratorního míchacího zařízení (míchací kolony). Míchací kolona je sada šesti míchadel, které lze umístit na litrové kádinky. Aby byla intenzita míchání ve všech kádinkách stejná, mají míchadla společný pohon. Během tohoto tzv. sklenicového pokusu se jednoduchým způsobem modelovala úprava vody koagulací za použití odstupňovaných dávek koagulačního činidla. Na míchací koloně byla nastavena rychlost otáček při rychlém míchání na 35 otáček za sekundu po dobu 15 sekund a rychlost otáček při pomalém míchání na 25 otáček za minutu po dobu 20 minut. Po pomalém míchání bylo 75 ml vzorku centrifugováno 5 minut při $4\,500 \text{ ot} \cdot \text{min}^{-1}$. Z odstředěných vzorků bylo odebráno injekční stříkačkou 10 ml do připravených zkumavek. Následovalo spektrofotometrické měření absorbance při 254 nm a 387 nm a zbytkové koncentrace koagulantu, jejichž minimální hodnoty ukazovaly nejvhodnější podmínky pro agregaci. Sklenicový pokus byl použit na srovnání účinnosti odstranění huminových látek koagulačními testy s dvěma koagulanty, tj. chitosanem a síranem železitým, a na koagulační testy s chitosanem při různé hodnotě $\text{KNK}_{4,5}$.

1.1.6 Centrifugační koagulační test

Ke stanovení optimální dávky koagulantu pro destabilizaci znečišťujících látek při úpravě modelové vody byl použit centrifugační laboratorní test, který je jednou z variant sklenicové zkoušky.

Běžné laboratorní centrifugy jsou schopné separovat koloidy o velikosti částic asi $0,1 \mu\text{m}$. To je hranice, která je bezpečně v oblasti, kde dominuje transport Brownovým pohybem. Proto je možné při studiu průběhu vzniku agregátů o této velikosti úplně vynechat jakékoli míchání. Jelikož rychlost dalšího zvětšování rozměru agregátů závisí na rychlosti vzniku, pro účel optimalizace chemismu koagulace při úpravě huminových vod není zapotřebí míchání aplikovat vůbec. Vynecháním míchání dosáhneme fyzikální podobnosti mezi experimenty při splnění jediného předpokladu, tj. stejné teploty vody. Při stejném postupu separace centrifugací je navíc zaručena vzájemná srovnatelnost výsledků z různých míst.

Koagulační testy byly prováděny v šesti odměrných válcích o objemu 250 ml, do kterých se v odstupňovaném množství nadával koagulant. Po nadávkování koagulantu se v co

nejkratší době pomocí velkoobjemové stříkačky Janette přidala modelová voda do objemu 250 ml. Dávkování modelové vody muselo být rychlé, aby všechny vzorky mohly agregovat přibližně ve stejnou dobu. Čas na vytvoření agregátů byl 10 a 40 minut. Po této době byla provedena separace částic vzniklých Brownovým pohybem pomocí centrifugy.

Bylo odebráno 75 ml vzorku vody do centrifugačních kyvet a centrifugováno 5 minut při 4 500 otáčkách/min. Z odstředěných vzorků bylo odebráno injekční stříkačkou 10 ml do připravených zkumavek a provedeno spektrofotometrické měření absorbance při 254 a 387 nm a stanovení zbytkového koagulantu. Minimální hodnoty na křivkách závislosti sledovaných proměnných na dávce koagulantu poukazovaly na nejvhodnější podmínky pro agregaci. Pro srovnání účinnosti odstranění huminových látek centrifugačním testem byly použity tři koagulační činidla, a to síran železitý, síran hlinitý a chitosan [129,130].

1.1.7 Stanovení zbytkových koncentrací

Zbytkové množství železitého koagulantu $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ bylo stanoveno metodou s thiokyanatanem draselným (rhodanidem) a zbytkové množství hlinitého koagulantu $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ s pyrokatochelovou violetí. Na stanovení zbytkového množství chitosanu nebyla nalezena vhodná metoda, která by se dala prakticky aplikovat.

Podstatou stanovení zbytkové koncentrace železa je reakce Fe^{3+} iontů v kyselém prostředí v přebytku peroxidu vodíku s ionty SCN^- za vzniku červeně zbarvených komplexů. Spektrofotometrické měření probíhá při vlnové délce 480 nm.

Principem stanovení zbytkové koncentrace hliníku je reakce Al^{3+} iontů s pyrokatecholovou violetí za vzniku modrého komplexu. Intenzita modrého zbarvení se měří spektrofotometricky při vlnové délce 580 nm. Na rozdíl od postupu doporučeného v ČSN ISO 10566 se vzorek dále zpracovává bez použití filtrace membránovým filtrem [131].

1.1.8 Stanovení vybraných parametrů charakterizující jakost vody

Absorbance při 254 nm

Látky s aromatickými skupinami absorbují záření v ultrafialové oblasti. Absorpční maximum závisí na počtu aromatických skupin a na substituentech na aromatických jádrech.

Konduktivita

Stanovení konduktivity je běžnou součástí chemického rozboru vody. Umožňuje bezprostřední odhad koncentrace iontově rozpuštěných látek a celkové mineralizace ve vodách. Konduktivita roztoku je závislá na koncentraci iontů, jejich náboji, pohyblivosti a na teplotě roztoku.

Neutralizační kapacita

Neutralizační kapacitou (NK) vody se rozumí látkové množství silné jednosytné kyseliny nebo silné jednosytné zásady v mmol, které spotřebuje 1 litr vody k dosažení zvolené hodnoty pH. Rozlišuje se kyselinová neutralizační kapacita (KNK) a zásadová neutralizační kapacita (ZNK) podle toho, zda se během stanovení snižuje nebo zvyšuje hodnota pH sledovaného vzorku.

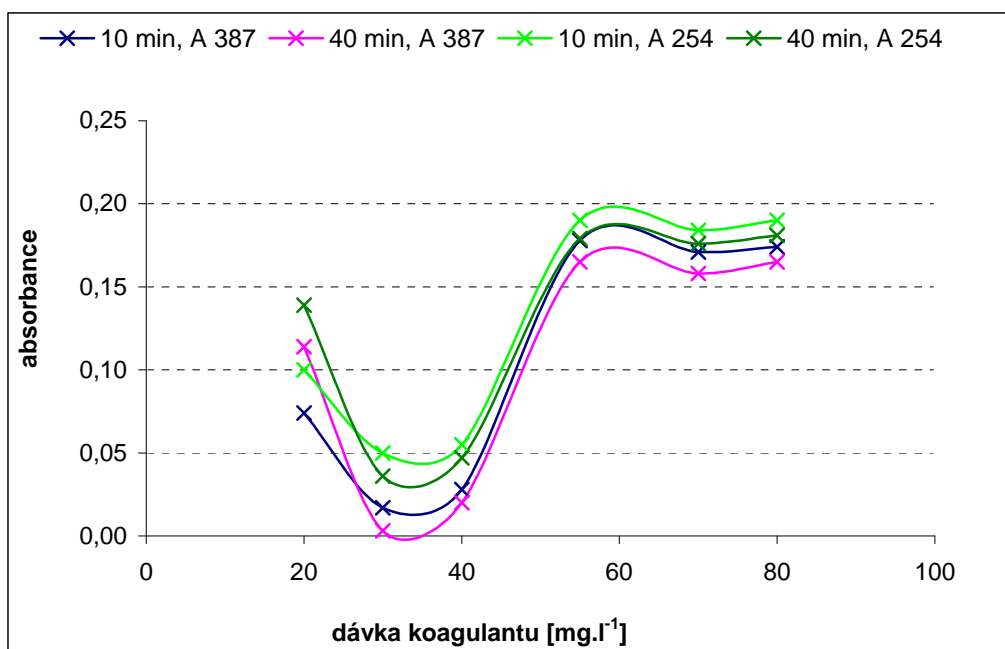
Při pH přibližně 4,5 bude celkový oxid uhličitý ve vodě přítomen ve formě volného oxidu uhličitého a při pH okolo 8,3 bude celkový oxid uhličitý ve vzorku převeden

na uhličitany. Jelikož stanovení koncentrace jednotlivých forem výskytu CO_2 ve vodách má klíčový význam, patří stanovení neutralizačních kapacit do pH 4,5 a pH 8,3 prakticky k povinným ukazatelům všech rozborů vod. Přírodní a užitkové vody obvykle vykazují pH v rozmezí 4,5 až 8,3 a proto se z kyselinových kapacit nejčastěji stanovuje pouze $\text{KNK}_{4,5}$ [132].

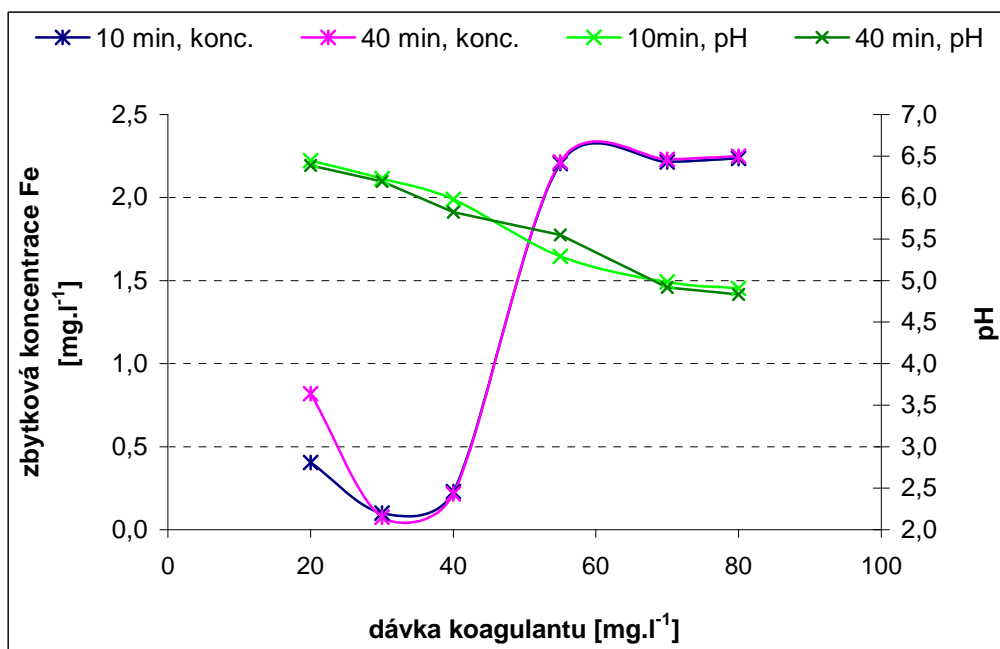
1.2 Výsledky a diskuse

1.2.1 Koagulační pokus se síranem železitým

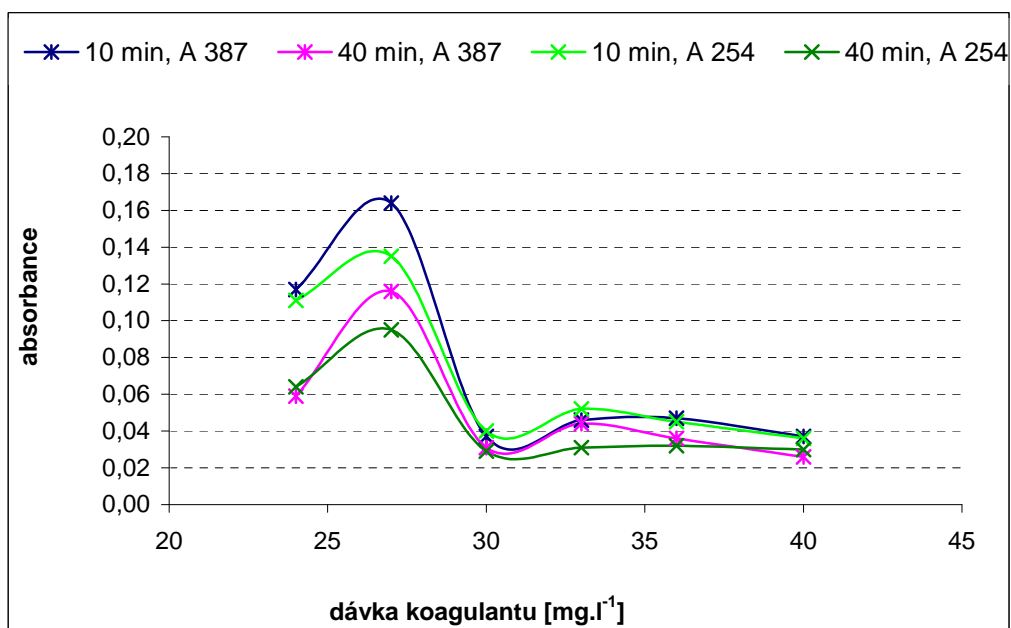
Účinnost odstranění huminových látek použitím koagulantu síranu železitého byla posuzována na základě naměřených hodnot zbytkových koncentrací koagulantu a absorbance při 254 a 387 nm centrifugátu, tj. nejnižších hodnot na křivkách závislosti těchto sledovaných parametrů na dávce koagulantu. Grafy na obrázcích 7 a 8 znázorňují nalezení optimální dávky koagulantu, následující dva grafy potom upřesňují optimální dávku železitého koagulantu.



Obr. 7 Koagulační test se síranem železitým (absorbance)

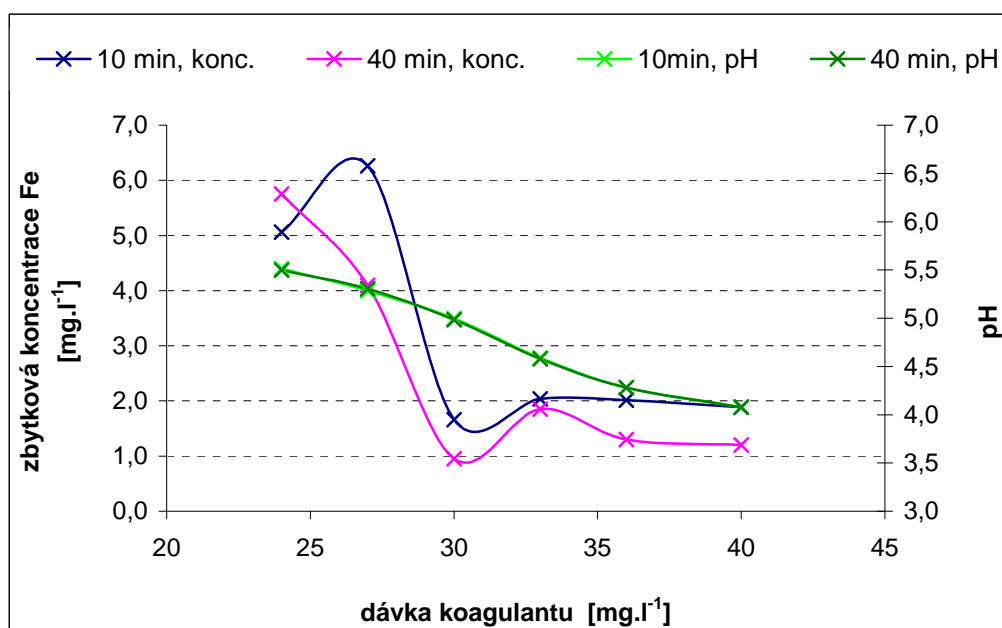


Obr. 8 Koagulační test se síranem železitým (zbytkové koncentrace koagulantu)



Obr. 9 Koagulační test se síranem železitým (absorbance)- přesnější dávky

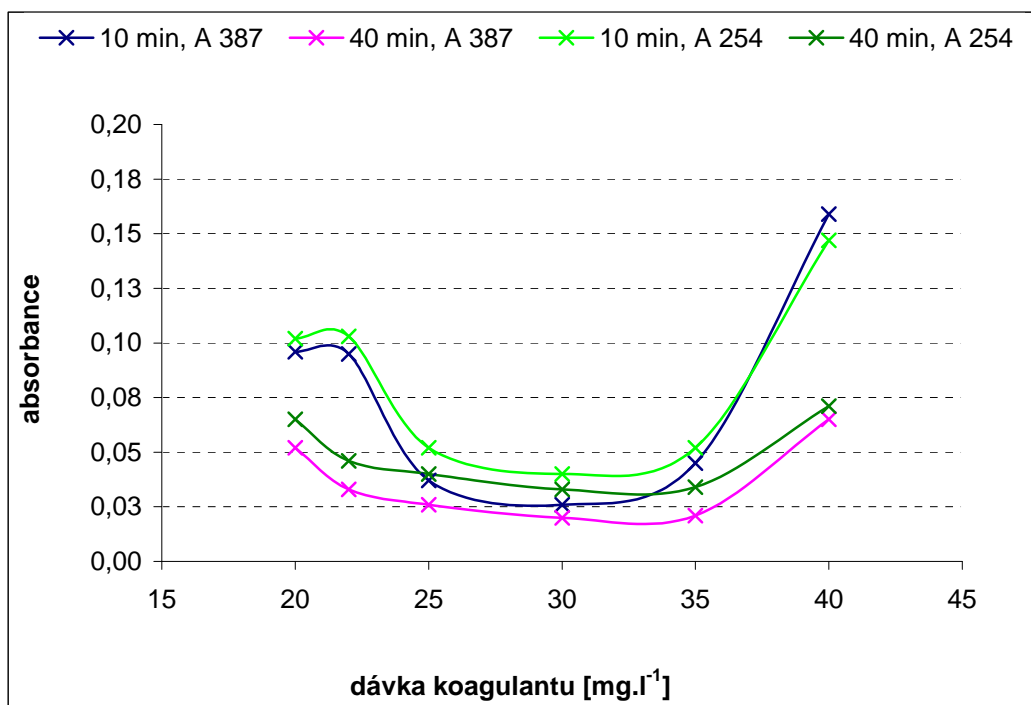
Z naměřených a vypočítaných hodnot graficky znázorněných na obrázku 7 až 10 je patrná optimální dávka pro odstranění huminových látek pro danou modelovou vodu, která činí 30 mg.l⁻¹. S rostoucí dávkou koagulantu klesá hodnota pH. Hodnoty byly měřené pro dobu agregace 10 a 40 minut. Z grafů jsou patrné lepší výsledky, tzn. nižší hodnoty získané pro dobu agregace 40 minut.



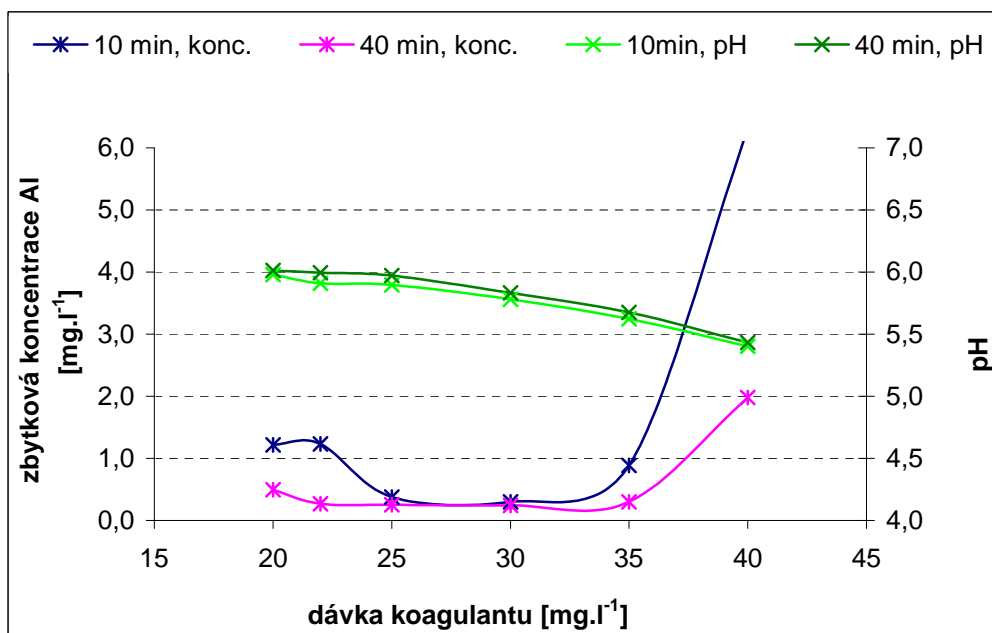
Obr. 10 Koagulační test se síranem železitým (zbytkové koncentrace koagulantu); přesnější dávky

1.2.2 Koagulace – experiment prováděný se síranem hlinitým

Dalším použitým koagulačním činidlem k odstranění huminových látek byl síran hlinitý. Postup koagulačních testů byl stejný jako v případě použití síranu železitého. Účinnost odstranění huminových látek byla opět posuzována na základě naměřených hodnot zbytkových koncentrací koagulantu a absorbance při 254 a 387 nm centrifugátu, tj. nejnižších hodnot na křivkách závislosti těchto sledovaných parametrů na dávce koagulantu. Naměřené a vypočítané hodnoty jsou graficky znázorněné na obrázcích 11 a 12, kde je patrná optimální dávka, která činí 30 mg.l⁻¹. Doba agregace byla opět 10 a 40 minut, vyšší účinnost odstranění byla opět prokázána pro dobu agregace 40 minut. Zbytkové koncentrace hliníku v okolí optima se po dobu 10 a 40 minut liší jen minimálně.



Obr. 11 Koagulační test se síranem hlinitým (absorbance)



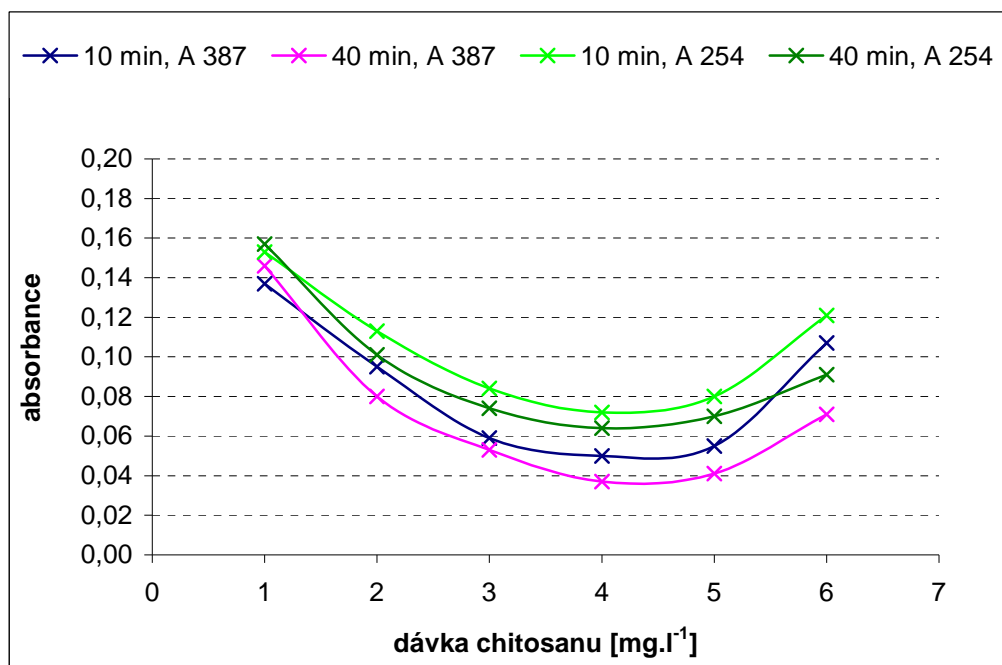
Obr. 12 Koagulační test se síranem hlinitým (zbytková koncentrace koagulantu)

1.2.3 Koagulační pokus s chitosanem

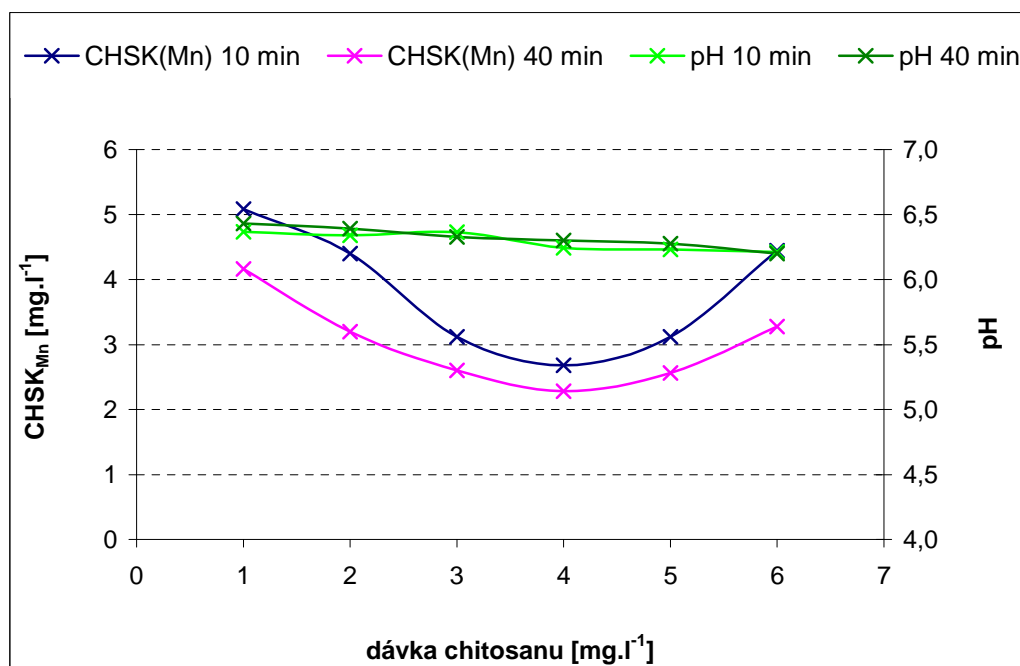
Třetím použitým koagulantem k odstranění huminových látek byl chitosan. Postup prováděných koagulačních testů byl shodný s postupy uváděnými pro předchozí koagulanty. Účinnost odstranění huminových látek byla posuzována na základě

naměřených hodnot absorbancí při 254 a 387 nm centrifugátu. Optimální dávka byla 4 mg.l^{-1} , což je patrné na obrázku 13.

Na obrázku 14 jsou vyneseny stanovené hodnoty CHSK_{Mn} , kde nejnižší hodnoty odpovídají optimální dávce. Nižší hodnoty absorbancí a CHSK_{Mn} byly zjištěny pro dobu agregace 40 minut.



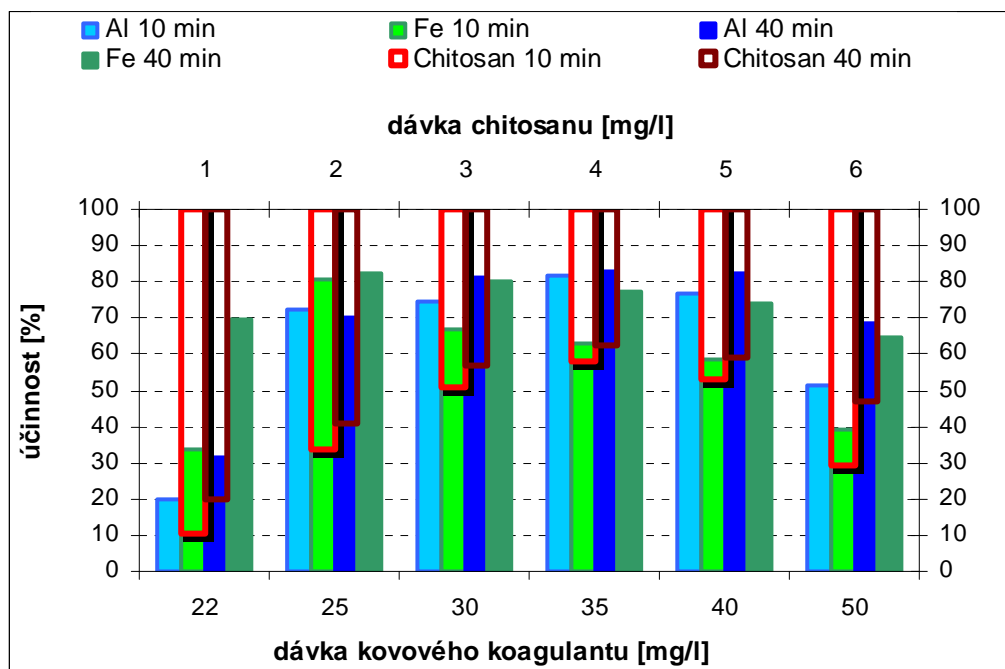
Obr. 12 Koagulační test s chitosanem (absorbance)



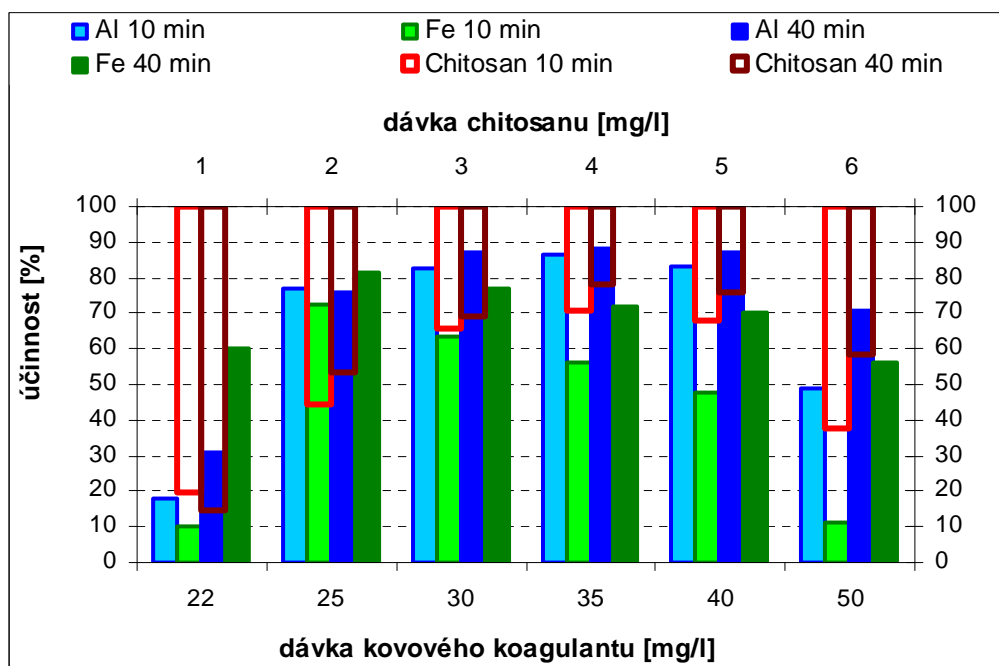
Obr. 13 Koagulační test s chitosanem (CHSK_{Mn})

1.2.4 Porovnání účinnosti koagulace chitosanem a anorganickými koagulanty

V první sérii koagulačních testů bylo provedeno porovnání účinnosti koagulace chitosanem, síranem železitým a síranem hlinitým. Získané výsledky jsou graficky zpracovány na obrázcích 14 a 15.



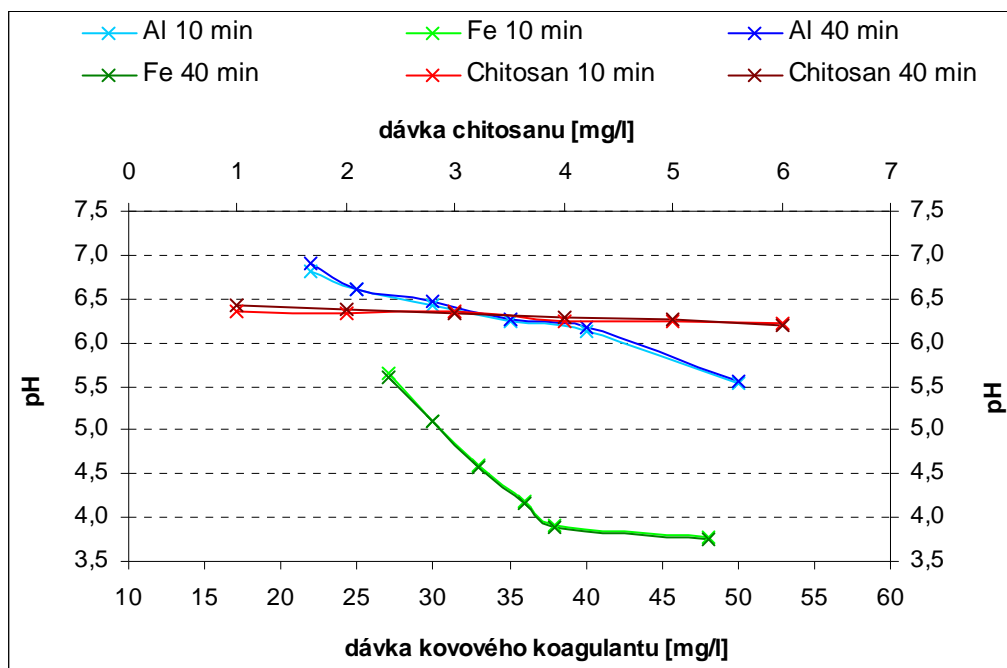
Obr. 14 Srovnání účinnosti odstranění organických látek při koagulaci chitosanem, síranem železitým a hlinitým (koagulační test s dobou agregace 10 a 40 minut)



Obr. 15 Srovnání účinnosti odstranění barvy při koagulaci chitosanem, síranem železitým a hlinitým (koagulační test s dobou agregace 10 a 40 minut)

Bylo prokázáno, že pro úpravu modelové vody je vhodnějším koagulantem síran hlinitý, který má vyšší účinnost při úpravě vody (cca 20 %), než síran železitý. Hodnota optimální dávky při koagulačních testech s chitosanem byla 4 mg.l^{-1} . Zvolené parametry byly zjišťovány po 10 a 40 minutách agregace. Při době agregace 40 minut poskytují všechny provedené koagulační testy lepší výsledky, čímž se potvrzuje předpoklad, že při delší době agregace je vesměs dosahováno lepších výsledků. V druhé části práce, věnované posouzení vlivu kyselinové neutralizační kapacity na koagulaci chitosanem, byly pro lepší přehlednost vynechány výsledky získané po 10 minutách agregace.

Po 10 minutách agregace se účinnost koagulace chitosanem, která je na obrázcích 14 a 15 vyjádřena jako účinnost odstranění organických látek a barvy, pohybovala okolo 60 %. Po 40 minutách se účinnost zvýšila až na 80 %. Při aplikaci koagulantů se účinnost koagulace pohybovala již po 10 minutách okolo 80 %, po 40 minutách se účinnost síranu hlinitého zvýšila na 90 %, a to zejména při odstranění barvy. Nižší účinnost chitosanu zjišťovaná při odstranění organických látek byla pravděpodobně způsobena jeho organickou povahou, která může zvýšit absorbanci, a to zejména při 254 nm.



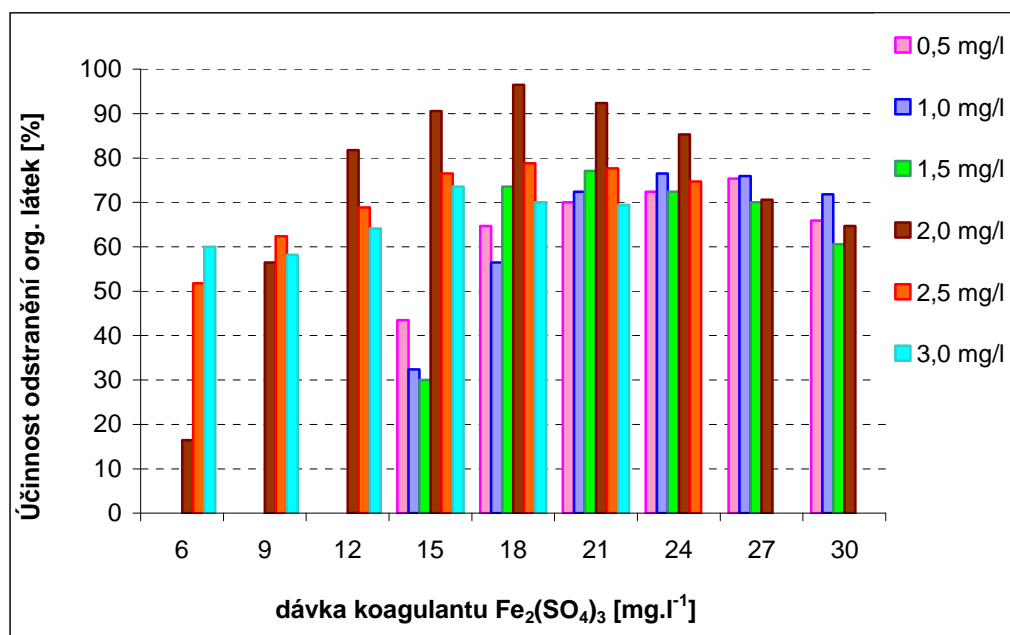
Obr. 16 Závislost pH na dávce koagulátu při době agregace 10 a 40 minut

Provedené testy prokázaly, že optimální dávky chitosanu se pohybují v jednotkách mg.l^{-1} a dávky síranů železa a hliníku v desítkách mg.l^{-1} . Toto tvrzení však není zcela přesné, protože dávku chitosanu nelze přepočítat na molární koncentraci; navíc se jedná o látku organického charakteru, v porovnání s anorganickými sírany.

Jedním ze sledovaných parametrů byla rovněž hodnota pH. Při aplikaci síranu hlinitého se hodnota pH v optimu pohybovala kolem 6, u síranu železitého okolo 5 a při koagulaci chitosanem také okolo 6. Jak je patrné z obrázku 16, hodnota pH se při aplikaci chitosanu téměř nezměnila, v porovnání s výrazným poklesem při použití síranů.

1.2.5 Koagulace modelové vody prováděná kombinací dvou koagulantů

Koagulační experimenty s dvěma koagulanty byly prováděny na míchací koloně (obr. 20) nastavené na rychlé míchání (po dobu 15 sekund při 35 otáčkách za sekundu) a na pomalé míchání, prováděné při 25 otáčkách za minutu po dobu 20 minut. Nejdříve byl nadávkován chitosan a po 2 minutách byl přidán, a to v odstupňovaných dávkách síranu železitýho. Účinnost odstranění huminových látek s použitím kombinace chitosanu a síranu železitýho byla posuzována na základě naměřených hodnot zbytkových koncentrací síranu železitýho a absorpance při 254 a 387 nm.



Obr. 17 Účinnost odstranění organických látek koagulací chitosanem a síranem železitým

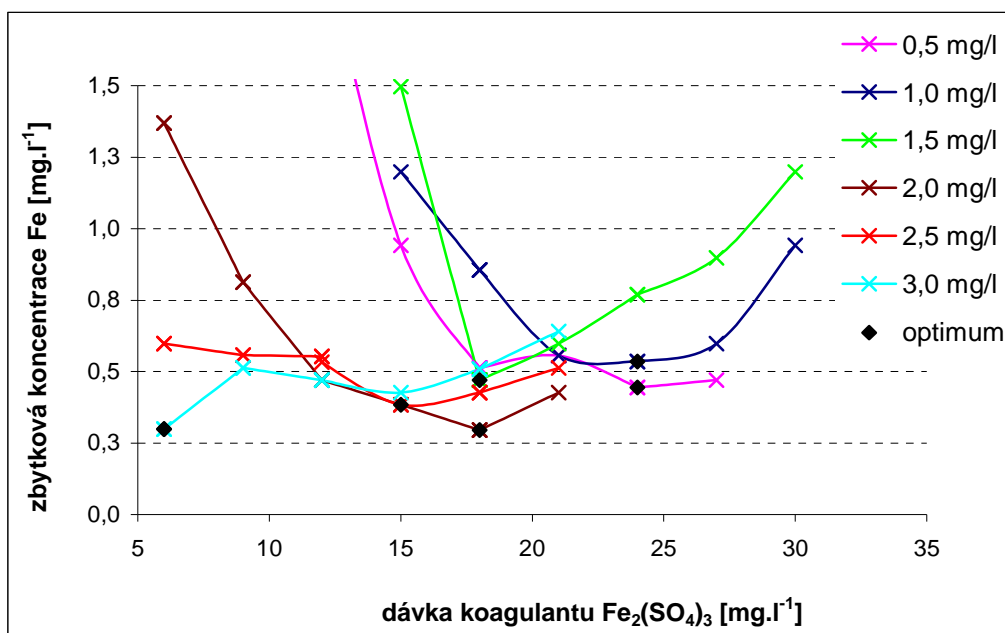
Největší účinnost odstranění organických látek (tj. 96 %) byla dosažena při aplikaci $2,0 \text{ mg.l}^{-1}$ chitosanu a 18 mg.l^{-1} síranu železitýho. Jednotlivé kombice jsou graficky shrnuty na obr. 17. Při nejnižší použité dávce chitosanu $0,5 \text{ mg.l}^{-1}$ byla účinnost odstranění 75 % při dávce síranu železitýho 27 mg.l^{-1} . Naopak při nejnižší dávce síranu železitýho, tj. 6 mg.l^{-1} , byla účinnost nejvyšší v kombinaci s 3 mg.l^{-1} chitosanu.

Srovnání koagulace jednotlivými koagulanty (viz kapitola 1.2.1 a 1.2.3) a kombinací zvolených koagulantů je přehledně shrnuto do tabulky 9.

Tab. 9 Srovnání odstranění organických látek v optimu koagulace jednotlivými koagulanty a kombinací síranu železitýho a chitosanu

Koagulant	Fe	Al	Chitosan	Fe + chitosan
Optimální dávka [mg.l^{-1}]	30	30	4	18 + 2
Účinnost koagulace [%]	80	85	80	95
pH	5,0	5,5	6,2	5,3

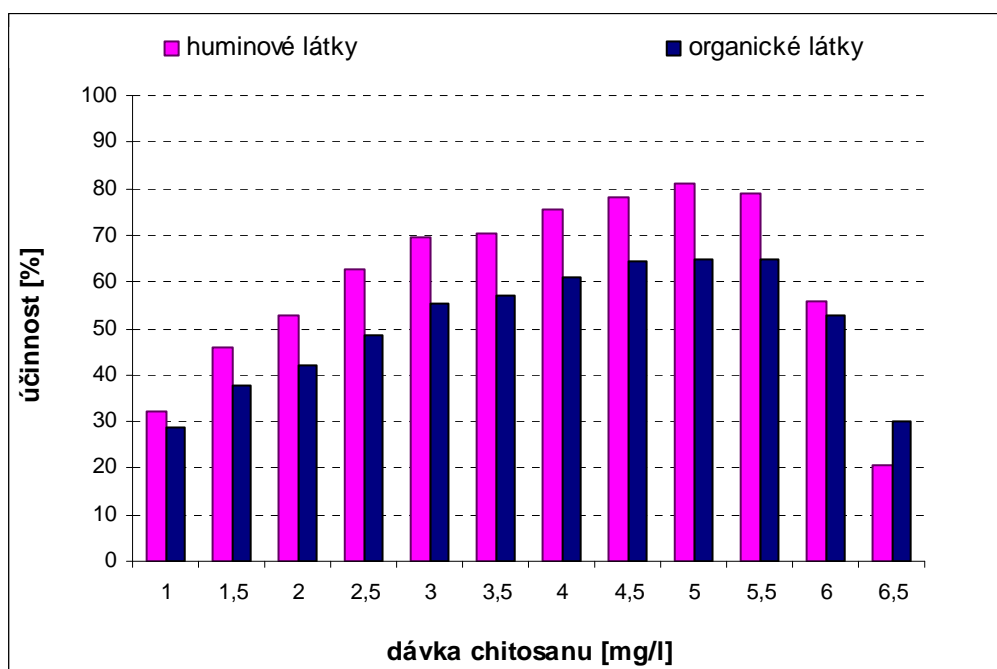
Na obrázku 18 je znázorněna závislost zbytkové koncentrace železitého koagulantu na jeho použité dávce pro různé přidávané dávky chitosanu.



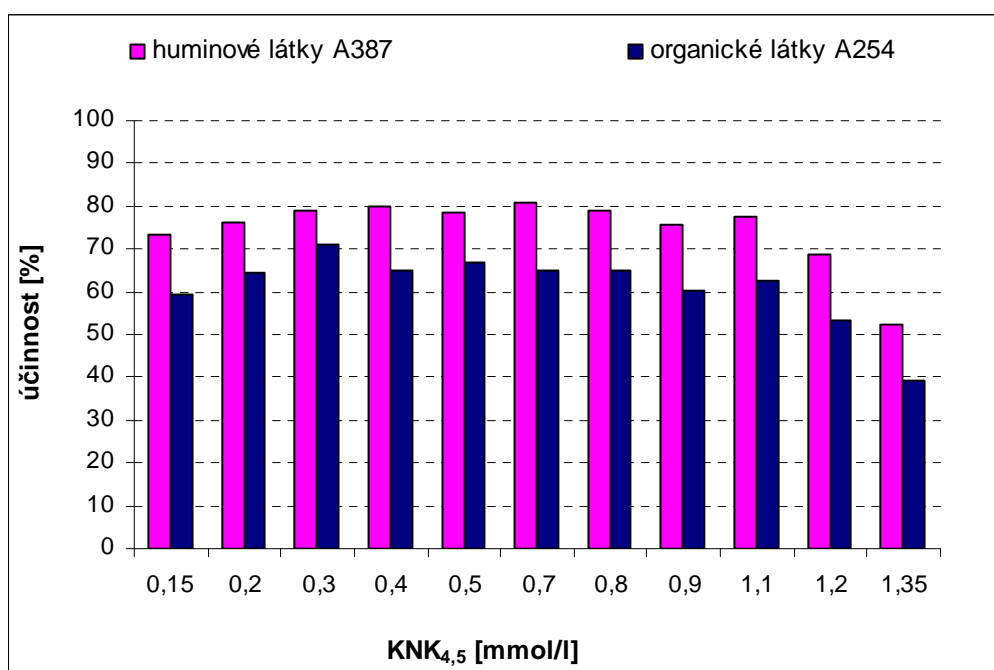
Obr. 18 Závislost zbytkové koncentrace železitého koagulantu na jeho dávce

1.2.6 Koagulace chitosanem při různé kyselinové neutralizační kapacitě

V dalších experimentech byly provedeny koagulační testy s chitosanem na modelové vodě s různou hodnotou kyselinové neutralizační kapacity $\text{KNK}_{4,5}$ (od $0,15 \text{ mmol.l}^{-1}$ do $1,35 \text{ mmol.l}^{-1}$), při které byla prokázána dobrá koagulační účinnost chitosanu v širším rozsahu pH. Na obrázku 19 je prezentována vzorová závislost účinnosti odstranění huminových a organických látek na dávce chitosanu při $\text{KNK}_{4,5} 0,7 \text{ mmol.l}^{-1}$.

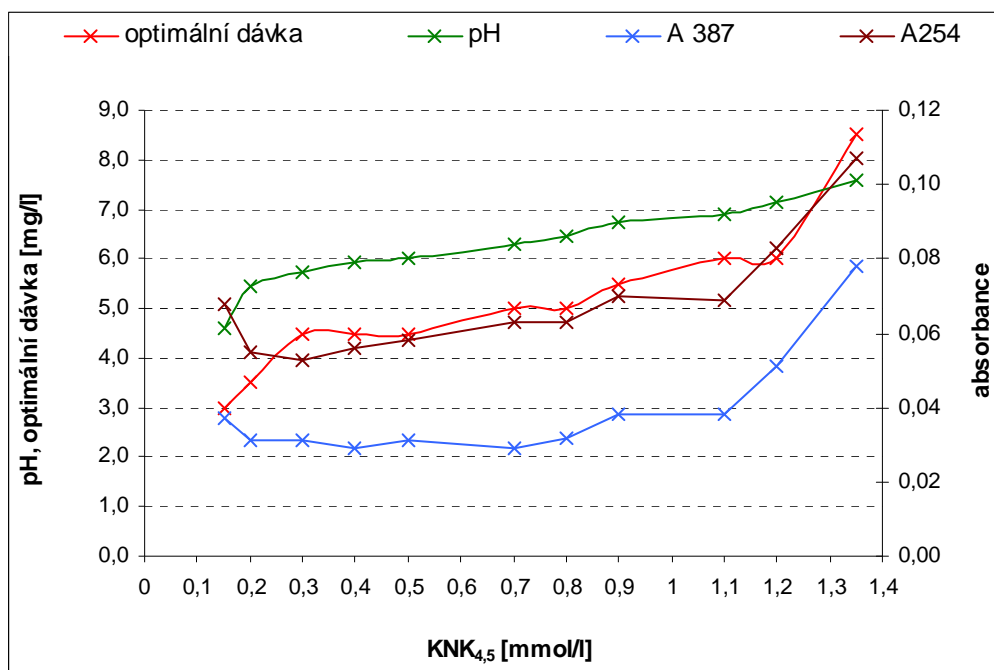


Obr. 19 Závislost účinnosti odstranění huminových a organických látek na dávce chitosanu při $\text{KNK}_{4,5} 0,7 \text{ mmol.l}^{-1}$



Obr. 20 Závislost účinnosti koagulace chitosanem na kyselinové neutralizační kapacitě při optimální dávce

Kromě toho bylo prokázáno, že již při dávce 2 mg.l^{-1} byla účinnost koagulace při odstranění huminových látek více než 50%. Na obrázku 20 jsou znázorněny účinnosti koagulace při optimální dávce pro danou hodnotu kyselinové neutralizační kapacity. Od hodnoty $\text{KNK}_{4,5}$ 0,15 do $1,2 \text{ mmol.l}^{-1}$ bylo odstraněno okolo 80 % huminových látek a 60 % organických látek.



Obr. 21 Průběh změny zvolených parametrů v optimu při rostoucí kyselinové neutralizační kapacitě

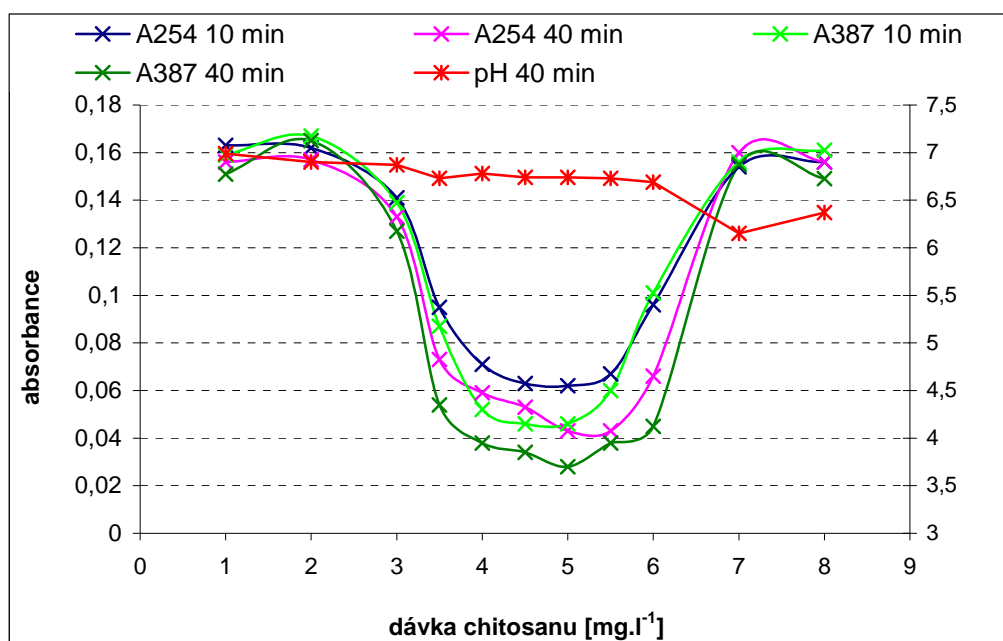
Změna jednotlivých parametrů při optimální dávce chitosanu, způsobená rostoucí alkalitou, je patrná z obrázku 21. Bylo zjištěno, že s větší hodnotou alkality se úměrně zvětšovala hodnota pH i optimální dávka chitosanu, hodnoty absorbancí se nepatrně zvětšovaly do $\text{KNK}_{4,5}$ $1,1 \text{ mmol.l}^{-1}$; s dále rostoucí alkalitou byly absorbance podstatně vyšší.

1.2.7 Koagulace modelové vody s různou hodnotou mineralizace

Pro provedení následujícího experimentu byly připraveny čtyři typy modelové vody, a to s různou hodnotou mineralizace. Koagulační testy byly v tomto případě provedeny pomocí centrifugačního koagulačního testu. Účinnost odstranění huminových látek pomocí chitosanu byla posuzována na základě naměřených zbytkových absorbancí při 254 nm a 387 nm v upravované vodě. Nejnižší hodnoty absorbancí poukazují na optimální podmínky pro tvorbu separovatelných agregátů. Čas pro agregaci byl zvolen na 10 min a 40 min.

Centrifugační koagulační testy s vodou s velmi nízkou mineralizací $4,3 \text{ mS.m}^{-1}$

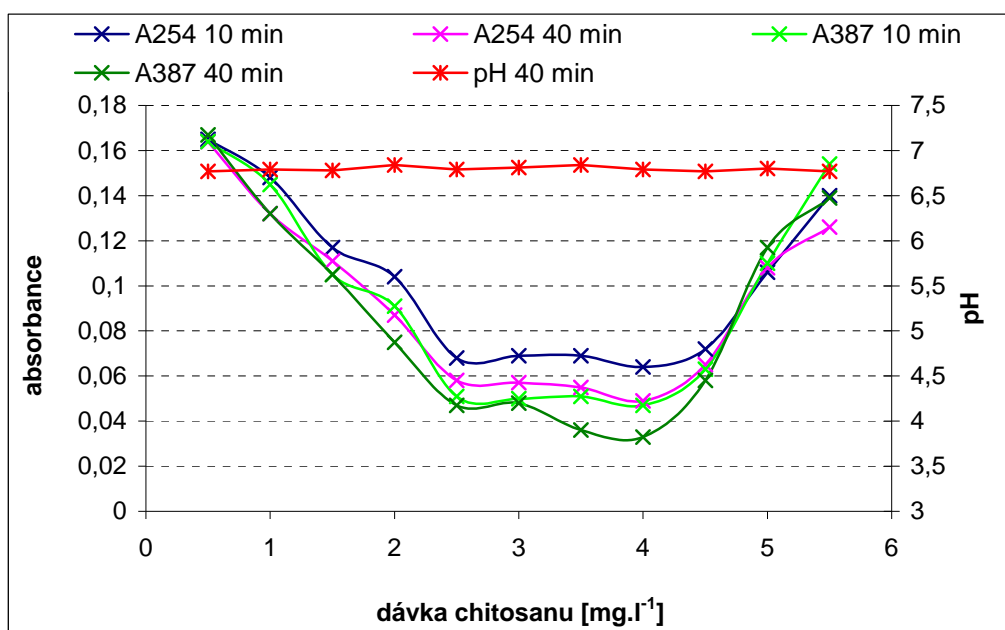
Z naměřených hodnot znázorněných graficky na obr. 22 je patrné, že optimální dávka chitosanu byla 5 mg.l^{-1} . Potvrdilo se, že zvyšující dávka chitosanu způsobí jen mírný pokles hodnoty pH; doba sedimentace 10 a 40 minut neměla za následek podstatné změny v hodnotách pH a proto jsou dále uváděny jen hodnoty pro dobu agregace 40 minut. U ostatních parametrů (absorbance 254 a 387 nm) byly opět získány lepší výsledky po 40 minutách agregace.



Obr. 22 Závislost absorbance při 254 a 387 nm a pH na dávce chitosanu ($4,3 \text{ mS.m}^{-1}$)

Centrifugační koagulační testy s vodou s nízkou mineralizací $11,0 \text{ mS.m}^{-1}$

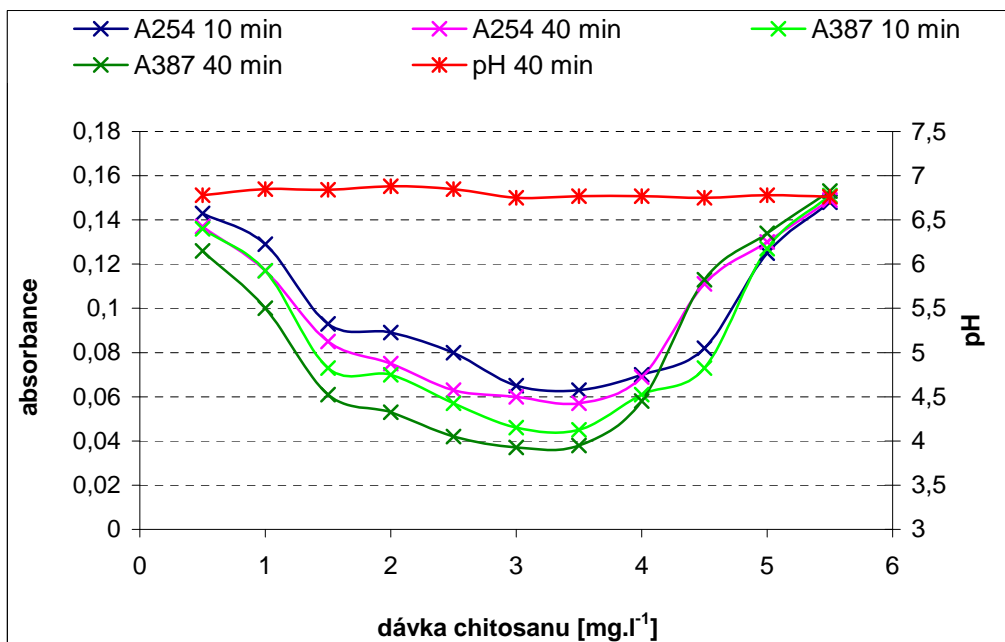
Z naměřených hodnot graficky znázorněných na obr. 23 je patrné, že optimální dávka chitosanu je 4 mg.l^{-1} . Hodnota pH se ani v tomto případě, tj. s vyšší dávkou chitosanu, téměř nemění a zůstává v okolí hodnoty pH 6,7.



Obr. 23 Závislost absorbance při 254 a 387 nm a pH na dávce chitosanu ($11,0 \text{ mS.m}^{-1}$)

Centrifugační koagulační testy s vodou se střední mineralizací $54,1 \text{ mS.m}^{-1}$

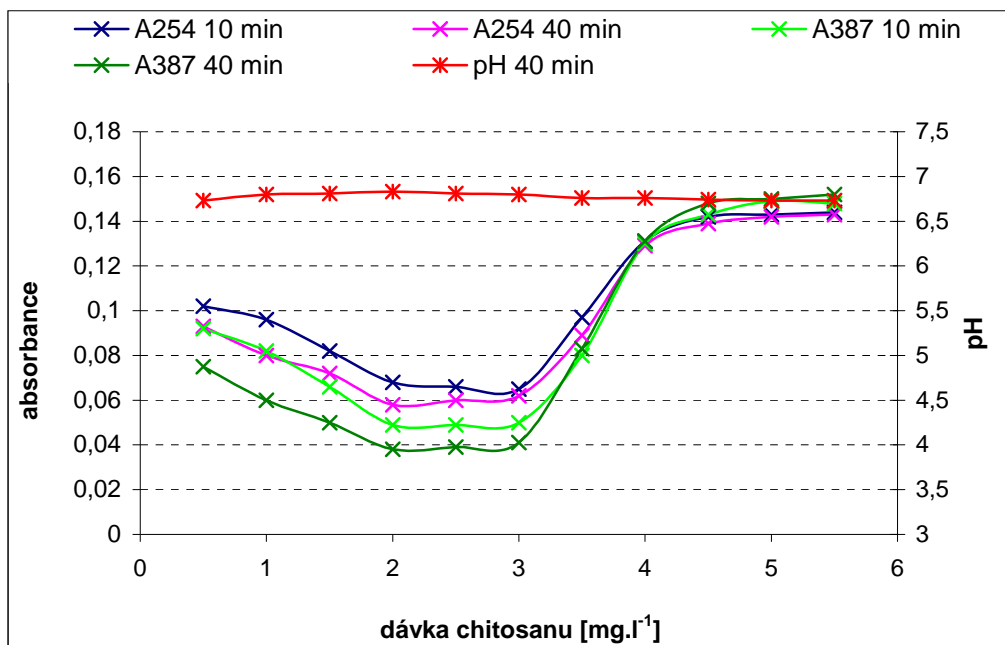
Z obr. 24 je patrné, že optimální dávka chitosanu byla v rozmezí od 3 do $3,5 \text{ mg.l}^{-1}$. Hodnota pH se s vyšší dávkou chitosanu ani v tomto případě téměř nemění a zůstává v okolí hodnoty pH 6,7.



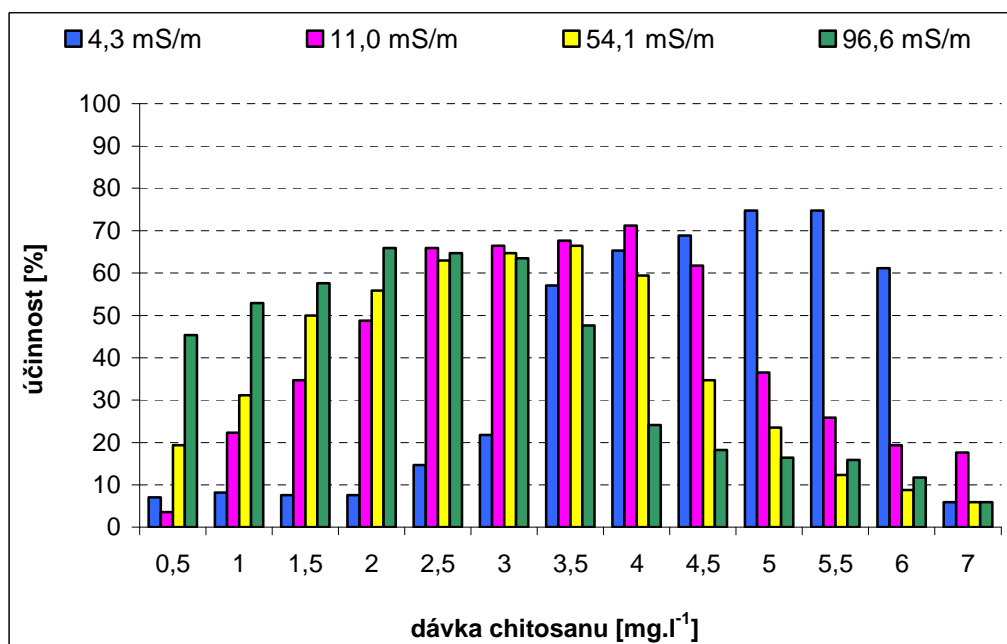
Obr. 24 Závislost absorbance při 254 a 387 nm a pH na dávce chitosanu ($54,1 \text{ mS.m}^{-1}$)

Centrifugační koagulační testy s vodou se zvýšenou mineralizací $96,6 \text{ mS.m}^{-1}$

Z obrázku 25 je patrné, že optimální dávka chitosanu se pohybuje v rozmezí od 2 do 3 mg.l^{-1} . Také v tomto případě se hodnota pH s vyšší dávkou chitosanu opět nemění a zůstává v okolí hodnoty pH 6,7.



Obr. 25 Závislost absorbance při 254 a 387 nm a pH na dávce chitosanu ($96,6 \text{ mS.m}^{-1}$)



Obr. 26 Závislost účinnosti koagulace na dávce chitosanu pro různé stupně mineralizace

Posouzení závislosti účinnosti koagulace na dávce chitosanu pro různé stupně mineralizace je prezentováno na obrázku 26; z hodnot zde prezentovaných vyplývá, že se vzrůstající mineralizací klesá optimální dávka chitosanu, a to od 5 do 2 mg.l⁻¹. Bylo prokázáno, že účinnost koagulace vody s velmi nízkou mineralizací (4,3 mS.m⁻¹) dosahovala 68 %, s nízkou mineralizací (11,0 mS.m⁻¹) 71 %, se střední mineralizací (54,1 mS.m⁻¹) 66 % a se zvýšenou mineralizací 96,6 mS.m⁻¹ 66 %. Kromě vody s velmi nízkou mineralizací je patrné také snížení absorbance, a to již od dávky 2,5 mg.l⁻¹. Hodnota pH v optimu se v průběhu jednotlivých testů neměnila a pohybovala se v rozmezí pH od 6,59 do 6,71.

2 Léčiva

2.1 Metodika experimentální práce

Jednoduchým způsobem byla modelována úprava vody obsahující tetracyklin, a to koagulací za použití odstupňovaných dávek chitosanu a síranu železitého. Pokusy byly prováděny prostřednictvím centrifugačního koagulačního testu. Byly ověřovány dvě vhodné doby agregace, a to 10 a 45 minut; poté následovala separace na centrifuze typu Centrifuge 5804 s rotorem F-34-6-38 (Eppendorf) při 4500 ot.s^{-1} , po dobu 5 minut.

2.1.1 Přístroje a zařízení

- centrifuga 5804 s rotorem F-34-6-38 (Eppendorf)
- pHmetr inoLab, Level 2
- spektrometr Helios Gamma Thermo, Spectronics, Velká Británie
- flocculator 2000, Lemura Kemwater AB, Švédsko
- HPLC:
 - Kapalinový chromatograf Agilent 1100 Series
 - Vakuová odplyňovací jednotka HP 1100, příkon 30 VA
 - Detektor diodového pole (DAD) – zdroj světla deuteriová (UV) a wolframová (VIS a blízké IČ) lampa, 1024 fotodiod, vlnový rozsah 190-950 nm, programovatelná šířka štěrbin 1–16 nm
 - Kolona ZORBAX Eclipse XDB-C18, velikost $4,6 \times 150 \text{ mm}$, velikost částic $5 \mu\text{m}$.
 - Chromatografické podmínky:
 - Mobilní fáze: vodný roztok kyseliny sírové – $\text{pH} = 2,1$, acetonitril
 - Nástřik: $5 \mu\text{l}$
 - Průtok: $0,7 \text{ ml.min}^{-1}$
 - Teplota kolony: $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$
 - Vlnová délka: 254 nm; 260 nm; 270 nm
 - Délka analýzy: 33 minut - 23 minut vlastní analýza, 10 minut promývání
 - Gradient mobilní fáze:

Čas (min)	H ₂ SO ₄ (%)	ACN (%)
0	90	10
10	80	20
15	70	30
30	60	40

2.1.2 Chemikálie

- Stanovení tetracyklinu: kyselina sírová, 96%, p.a., Lach-Ner s.r.o., Neratovice; methanol pro chromatografii (LiChrosolv (R)); Merck KGaA, Německo; acetonitril, LiChrosolv, Merck KGaA, Německo; tetracycline, Sigma – Aldrich Chemie, Německo

- Koagulační pokus: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, chitosan Primex TM 324 (stupeň acetylce Fa:0,06; molekulová hmotnost MW 110 kD), $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
- Stanovení zbytkového koagulantu $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$: H_2O_2 (30 %, Lach – Ner, s.r.o., Neratovice), 1:1 HCl (35-38 %, Merci s.r.o., Brno), KSCN (Lach – Ner, s.r.o., Neratovice).

2.1.3 Příprava modelové vody

Pro experimentální práci byla používána modelová voda, která byla připravována tak, že přídatek tetracyklinu byl aplikován do vodovodní vody. Kromě toho byla rovněž upravena hodnota pH a $\text{KNK}_{4,5}$ tak, aby bylo v příslušné sérii prováděných pokusů zaručeno konstantní složení vody. Potřebné změny kyselinové neutralizační kapacity ($\text{KNK}_{4,5}$) bylo dosahováno přidavkem $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ HCl.

Tab. 10 Základní parametry modelové vody

pH	$\text{KNK}_{4,5}$ [mmol.l ⁻¹]	χ [mS.m ⁻¹]	A_{254} (1 cm)	A_{275} (1 cm)	c_{TC} [mg.l ⁻¹]
6,7	0,35	21,5	0,215	0,168	0,5

$\text{KNK}_{4,5}$ - kyselinová neutralizační kapacita; χ - vodivost; A_{254} - absorbance při 254 nm; A_{275} - absorbance při 275 nm; A_{360} - absorbance při 360 nm; A_{387} - absorbance při 387 nm; c_{TC} - koncentrace tetracyklinu

2.1.4 Příprava koagulačních roztoků

Síran železitý

Byl připraven 0,5% koagulační roztok síranu železitého z komerčně dostupného síranu železitého.

Chitosan

Byl připraven 0,1% koagulační roztok chitosanu rozpuštěním 1 g chitosanu Primex TM 324 v 200 ml $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ HCl.

2.1.5 Sklenicová zkouška

Popis byl již detailně popsán; viz kapitola 1.1.5

2.1.6 Centrifugační koagulační test

Popis byl již detailně popsán; viz kapitola 1.1.6

2.1.7 Stanovení zbytkových koncentrací

Zbytkové množství železitého koagulantu $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ bylo i v rámci tohoto experimentu stanoveno metodou s thiokyanatanem draselným (rhodanidem). Také tento způsob stanovení byl již popsán v předchozí kapitole (kapitola 1.1.7). Zbytková množství antibiotik byla analyzována vysokoúčinnou kapalinovou chromatografií (HPLC) s DAD detektorem na přístroji Agilent 1100 Series za již prezentovaných podmínek.

2.2 Výsledky a diskuse

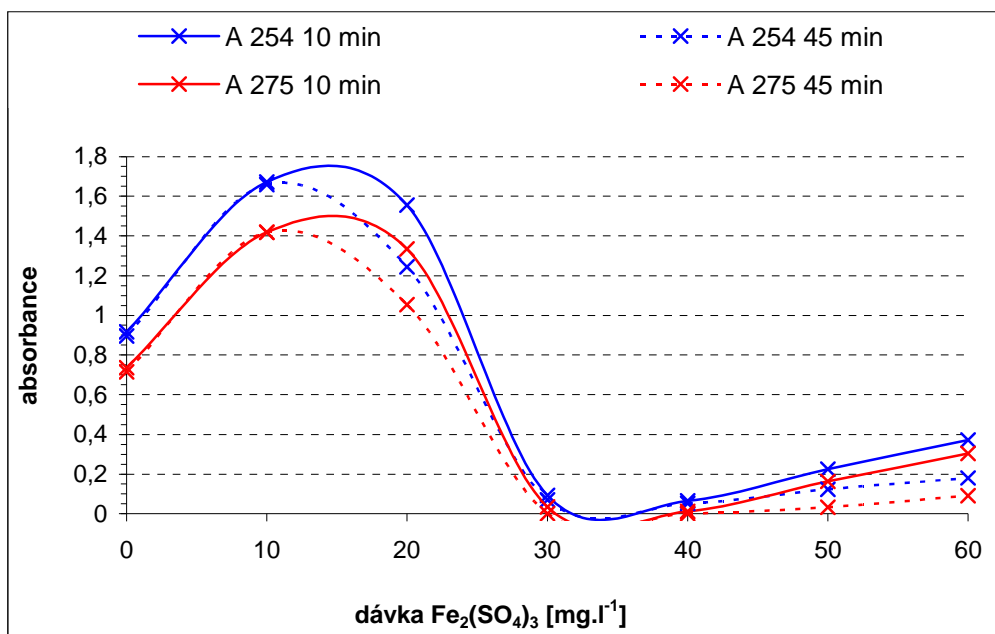
2.2.1 Koagulace modelové vody obsahující tetracyklin

Během těchto experimentů byla také sledována změna hodnoty pH a absorbance při 275 nm, při které dosahuje tetracyklin absorpčního maxima (viz příloha 2), dále absorbance při 254 nm, umožňující stanovení celkového obsahu organických látek [1]. Zbytkové množství železitého koagulantu bylo stanoveno spektrofotometrickou metodou s thiokyanatanem draselným.

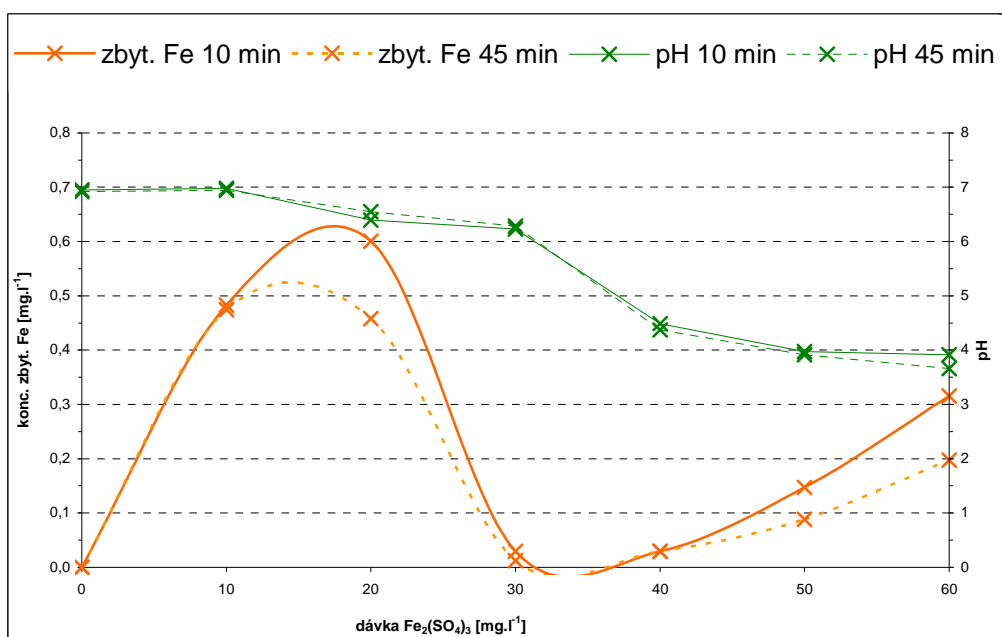
Účinnost odstranění tetracyklinu byla vyjádřena na základě hodnot zbytkových absorbancí měřených na spektrofotometru Helios Gamma Thermo (Spectronics). U modelových vzorků (doba koagulace byla 45 minut) bylo provedeno stanovení tetracyklinu v upravené vodě pomocí HPLC-DAD na kapalinovém chromatografu Agilent 1100 Series s detektorem diodového pole.

Prostřednictvím prvních pokusů byly stanoveny dávky koagulantů pro modelovou vodu bez tetracyklinu; tato množství koagulantů byla následně dávkována i do modelové vody s přídatkem tetracyklinu $0,5 \text{ mg.l}^{-1}$.

Zvolená koncentrace tetracyklinu byla vyšší než je koncentrace tetracyklinu běžně se vyskytující v reálných povrchových vodách, a to především z důvodu jednoduššího způsobu detekce pomocí měření absorbancí na spektrofotometru. U nižších koncentrací tetracyklinu by byla nutná úprava vzorků např. pomocí SPE (extrakce tuhou fází).

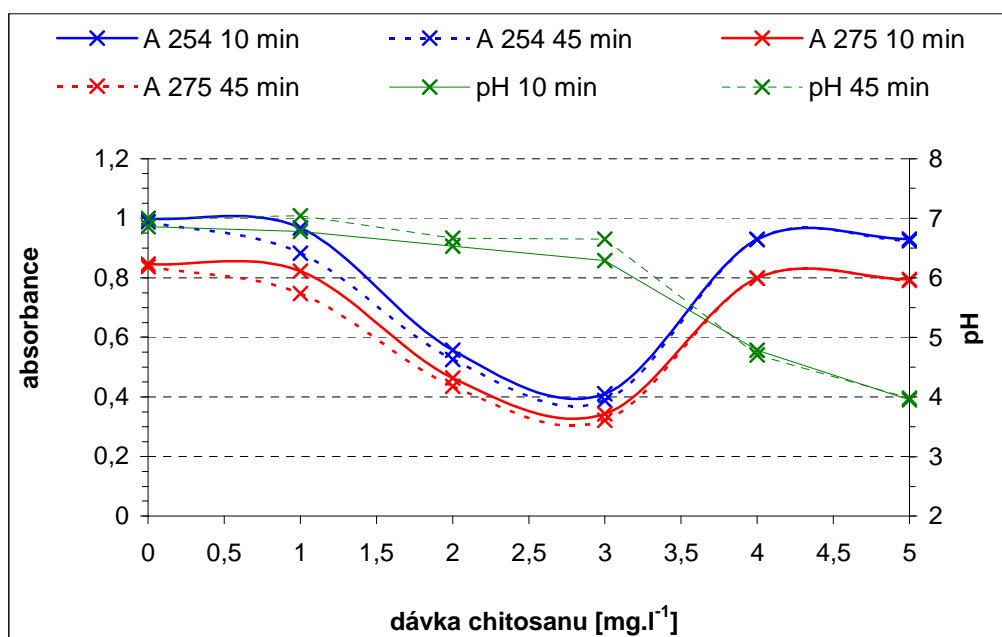


Obr. 27 Závislost absorbance na dávce železitého koagulantu



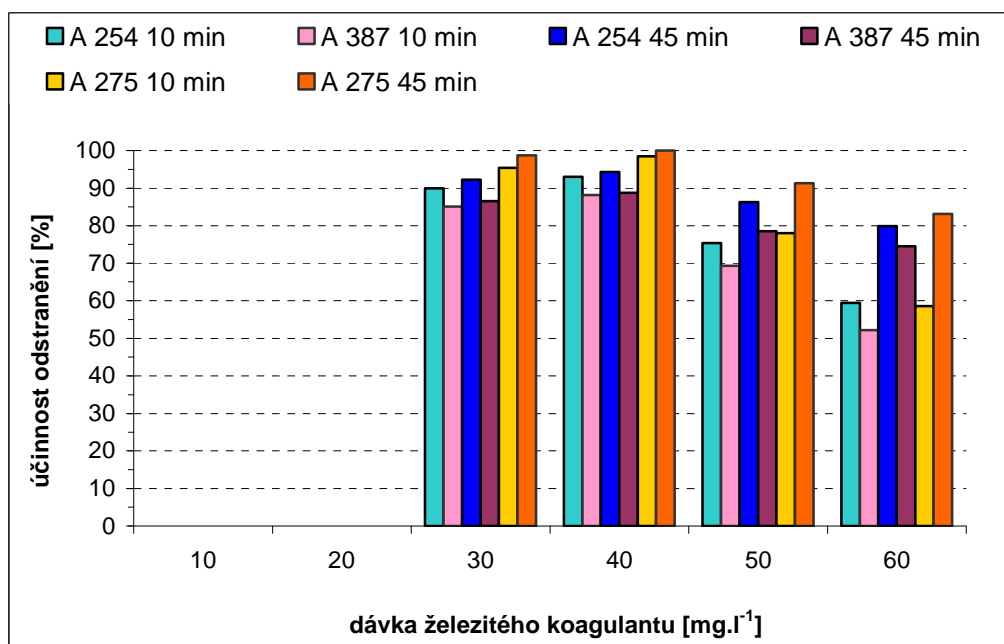
Obr. 28 Závislost koncentrace zbytkového železa a pH na dávce železitého koagulantu

Na obrázku 27 je vyjádřena závislost absorbance na koncentraci dávkovaného koagulantu síranu železitého. Minimálních hodnot absorbancí bylo dosahováno při dávce železitého koagulantu 30 mg.l^{-1} , při které docházelo k téměř 100% odstranění organických látek, včetně tetracyklinu. Zbytkové koncentrace železa a hodnoty pH, v závislosti na dávce koagulantu, jsou pro názornost zpracovány, viz obr. 28. Při optimálních podmínkách se zbytková koncentrace železa pohybovala kolem hodnoty $0,03 \text{ mg.l}^{-1}$.

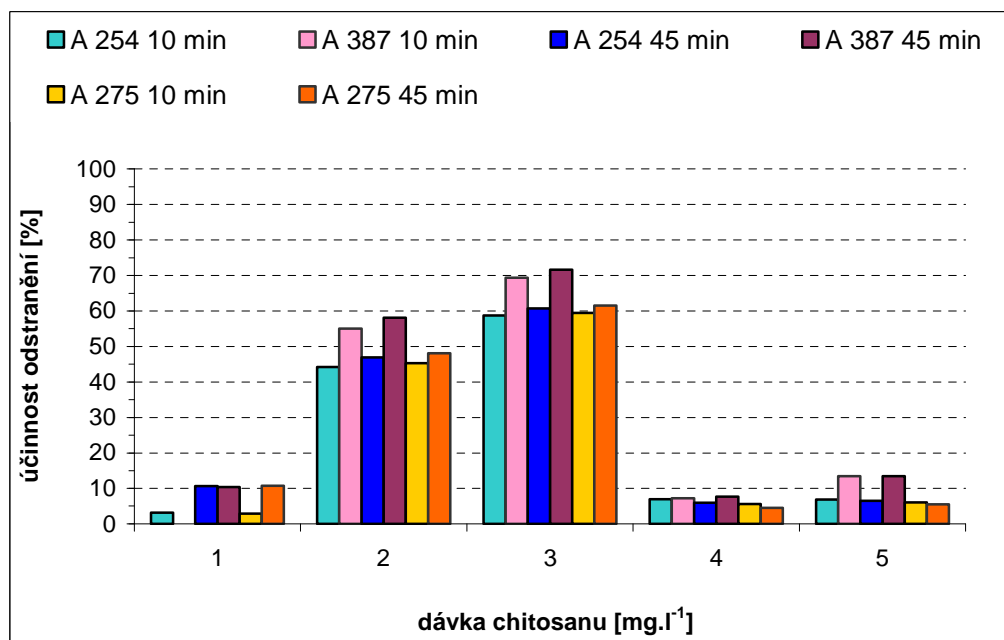


Obr. 29 Závislost zbytkových absorbancí a pH na chitosanu

Výsledky koagulace chitosanem jsou znázorněny na obrázku 29. Při optimální dávce 3 mg.l^{-1} docházelo při době agregace 45 minut k 60% odstranění organických látek. Pomocí následujících obrázků 30 a 31 jsou posouzeny účinnosti odstranění organických látek, které byly stanoveny spektrofotometricky. Bylo prokázáno, že koagulace síranem železitým byla účinná od dávky 30 mg.l^{-1} , cca z 95 %; při vyšší dávce (40 mg.l^{-1}) došlo jen k nepatrnému nárůstu účinnosti a s dalším navýšením již účinnost koagulace klesala.



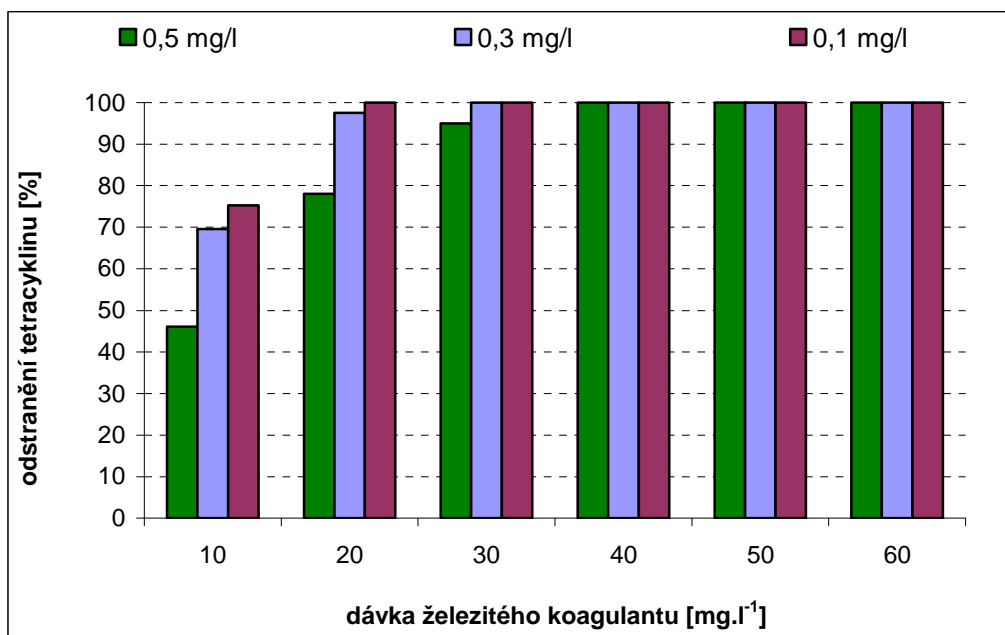
Obr. 30 Účinnost odstranění organických látek koagulací železitým koagulantem



Obr. 31 Účinnost odstranění organických látek koagulací chitosanem

Dále bylo zjištěno, že koagulace chitosanem byla účinná od dávky 2 mg.l⁻¹ z 45 %, při vyšší dávce, tj. 3 mg.l⁻¹, došlo k nárůstu účinnosti na 70 %, a to při době agregace 45 minut. S dalším navýšením dávky účinnost koagulace rapidně klesala.

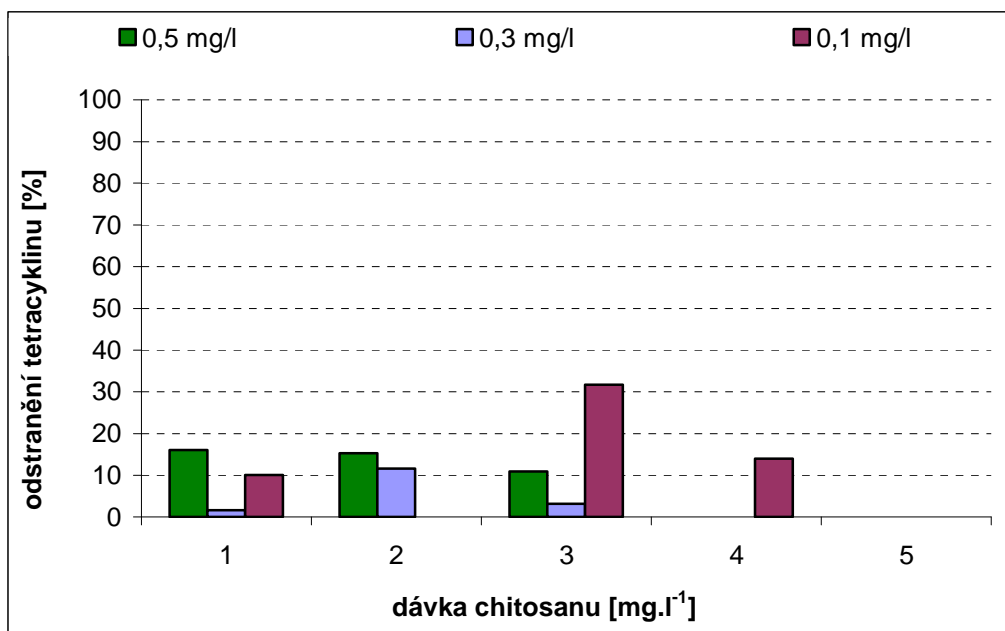
Zbytková koncentrace tetracyklinu po době sedimentace 45 minut byla měřena pomocí techniky HPLC-DAD ve třech modelových vodách, s obsahem tetracyklinu 0,1; 0,3 a 0,5 mg.l⁻¹.



Obr. 32 Účinnost odstranění tetracyklinu železitým koagulantem (technika HPLC)

Na obr. 32 je znázorněna eliminace tetracyklinu, a to koagulací síranem železitým. Bylo zjištěno, že koagulací modelové vody (s obsahem tetracyklinu 0,5 mg.l⁻¹) bylo při dávce 10 mg.l⁻¹ odstraněno téměř 50 %, s další dávkou koagulantu 20 mg.l⁻¹ byla účinnost téměř 80%, s dávkou koagulantu 30 mg.l⁻¹ 95% a s dávkou 40 mg.l⁻¹ byla koncentrace tetracyklinu pod mezí detekce.

Výsledky stanovené kapalinovou chromatografií se shodují s měřením absorbancí spektrofotometricky. Bylo prokázáno, že s nižším obsahem tetracyklinu v modelové vodě roste účinnost koagulace. V modelové vodě s množstvím tetracyklinu 0,1 mg.l⁻¹ došlo ke 100% odstranění, a to při dávce 20 mg.l⁻¹ síranu železitého.



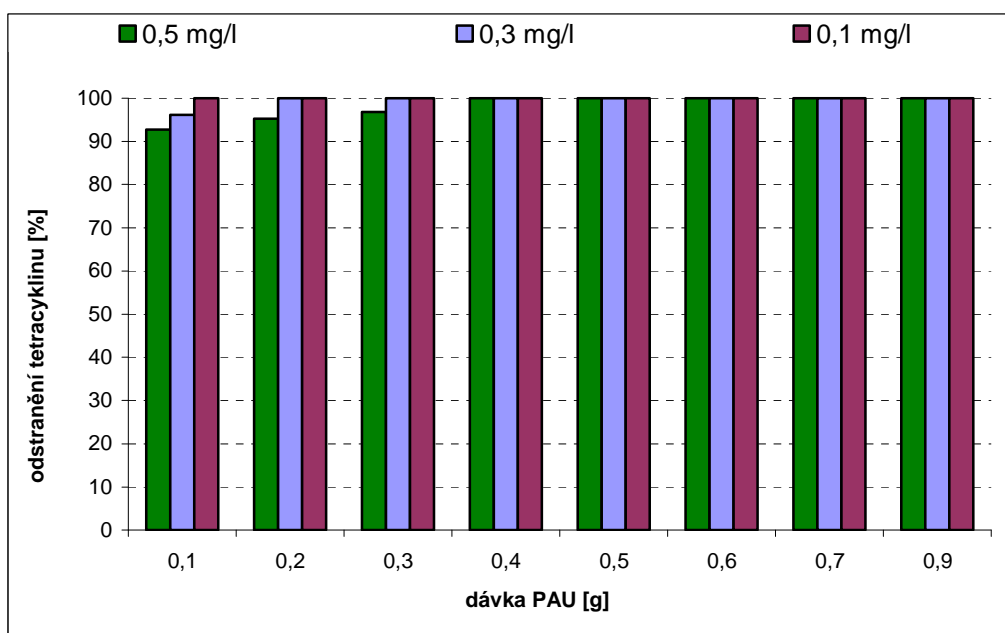
Obr. 33 Účinnost odstranění tetracyklinu chitosanem (technika HPLC)

Rovněž bylo prokázáno, že při koagulaci chitosanem (obr. 33) docházelo převážně k odstranění huminových látek; koncentrace tetracyklinu se téměř nezměnila, jeho odstranění bylo nepatrné. Výsledky stanovené kapalinovou chromatografií se v tomto případě neshodují s měřením absorbancí spektrofotometricky. Tuto odchylku lze vysvětlit tak, že obě použité metody nejsou zcela zastupitelné.

2.2.2 Porovnání odstranění tetracyklinu koagulací a sorpcí na aktivním uhlí

Mezi technologie vhodné k odstranění reziduí léčiv patří i sorpce. Adsorpce organických nečistot z vody na aktivním uhlí nebo jiných sorpčních materiálech je u více znečištěných vod nutným technologickým stupněm. Lze konstatovat, že vhodným výběrem typu aktivního uhlí, určením optimální dávky a optimálního kontaktního času můžeme při úpravě vody dosáhnout efektivního odstranění organických mikropolutantů, v našem případě reziduí léčiv.

V rámci našeho pokusu bylo použito práškovité aktivní uhlí Norit W 35. Sorpční testy byly prováděny v Erlenmeyerových baňkách, vždy s odstupňovaným množstvím práškového aktivního uhlí (PAU). Při pokusu bylo použito rychlé míchání po dobu 30 s; dále již následovalo pouze promíchání v intervalu 5 minut a separace membránovou filtrací po 45 minutách sedimentace.



Obr. 34 Účinnost odstranění tetracyklinu adsorpcí na PAU (technika HPLC)

Pro dokreslení získaných výsledků byly provedeny sorpční testy na použitých modelových vodách. Výsledky jsou prezentovány na obrázku 34; z uvedených hodnot jednoznačně vyplývá, že účinnost sorpce tetracyklinu na práškové aktivní uhlí byla již při nepatrných dávkách (0,1 g) téměř 100%.

3 Zákal

3.1 Metodika experimentální práce

Pokusy zaměřené na odstranění zákalu byly prováděny na míchací koloně Flocculator 2000 (Kemira Kemwater). Na míchací koloně bylo nastaveno jak rychlé míchání (40 otáček za minutu po dobu 30 sekund), tak i pomalé míchání (20 otáček za minutu po dobu 10 minut). Po pomalém míchání následovala sedimentace 10 a 40 minut.

Hodnoty zjištěné po sedimentaci poskytují informace o části separovatelné suspenze, tj. o vzniklých vločkách, jejichž sedimentační rychlost je minimálně $0,12 \text{ m.h}^{-1}$. Pískovou filtrací jsou efektivně odstraňovány také vločky s menší sedimentační rychlostí, které podléhají jen Brownovu pohybu; to znamená, že v reálném čase téměř nesedimentují. Separační účinnosti provozní pískové filtrace se lze přiblížit centrifugací.

Experimentální práce byla rozdělena na pět sérií pokusů. V první sérii se pracovalo s modelovou vodou o určité hodnotě zákalu, u které se hledala neúčinnější dávka chitosanu. V druhé sérii byl dávkován chitosan o koncentraci 3 mg.l^{-1} do modelových vod s různou hodnotou zákalu. Třetí série pokusů popisuje vliv hodnoty pH na koagulaci zakalené vody chitosanem, čtvrtá série potom vliv hodnoty pH na koagulaci zakalené vody síranem železitým. Poslední, pátá série pokusů, zahrnuje odstranění zákalu za použití dvou koagulantů.

3.1.1 Přístroje a zařízení

- centrifuga 5804 s rotorem F-34-6-38 (Eppendorf)
- pHmetr inoLab, Level 2
- spektrofotometr Helios Gamma Thermo, Spectronics, Velká Británie
- flocculator 2000, Lemura Kemwater AB, Švédsko
- turbidimetr HACH LANGE 2100
- magnetická míchačka LAVAT

3.1.2 Chemikálie

- Simulace a stanovení zákalu: bentonit, standardní formazinový roztok StablCal Turbidity Standard, 4000 NTU HACH LANGE, Německo
- Koagulační pokus: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, chitosan Primex TM 324 (stupeň acetylace Fa:0,06; molekulová hmotnost MW 110 kD), chitosan Chitoclear
- Stanovení zbytkového koagulantu $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$: H_2O_2 (30 %, Lach – Ner, s.r.o., Neratovice), 1:1 HCl (35-38 %, Merci s.r.o., Brno), KSCN (Lach – Ner, s.r.o., Neratovice)
- Úprava pH: HCl (35-38 %, Merci s.r.o., Brno)

3.1.3 Příprava modelové vody

Pro experimentální práci byla i v tomto případě používána modelová voda připravovaná ředěním vody odebrané z rašeliniště u obce Radostín (absorpční spektrum huminových látek je uvedeno v příloze 1) vodovodní a destilovanou vodou tak, aby bylo v příslušné sérii pěti pokusů zaručeno konstantní složení vody.

Parametry výchozí modelové vody, do které byl přidáván bentonit pro tvorbu zákalu, jsou uvedeny v tabulce 11.

Tab. 11 Základní parametry modelové vody

pH	KNK _{4,5} [mmol. l ⁻¹]	χ [mS.m ⁻¹]	A ₂₅₄ (1 cm)	A ₃₈₇ (5 cm)	Zákal [NTU]
6,3	0,4	19,5	0,17	0,16	2,4

A₂₅₄ – absorbance při 254 nm; A₃₈₇ – absorbance při 387 nm; A₈₂₀ – absorbance při 820 nm; KNK_{4,5} – kyselinová neutralizační kapacita; χ – vodivost; NTU – nephelometric turbidity unit

3.1.4 Příprava koagulačních roztoků

Byl připraven 1% koagulační roztok síranu železitého z komerčního síranu železitého.

Byl připraven 0,5% koagulační roztok chitosanu rozpuštěním 1 g chitosanu Chitoclear v 200 ml 0,1 mol.l⁻¹ HCl.

3.1.5 Sklenicová zkouška

Popis byl již detailně popsán; viz kapitola 1.1.5

3.1.6 Centrifugační koagulační test

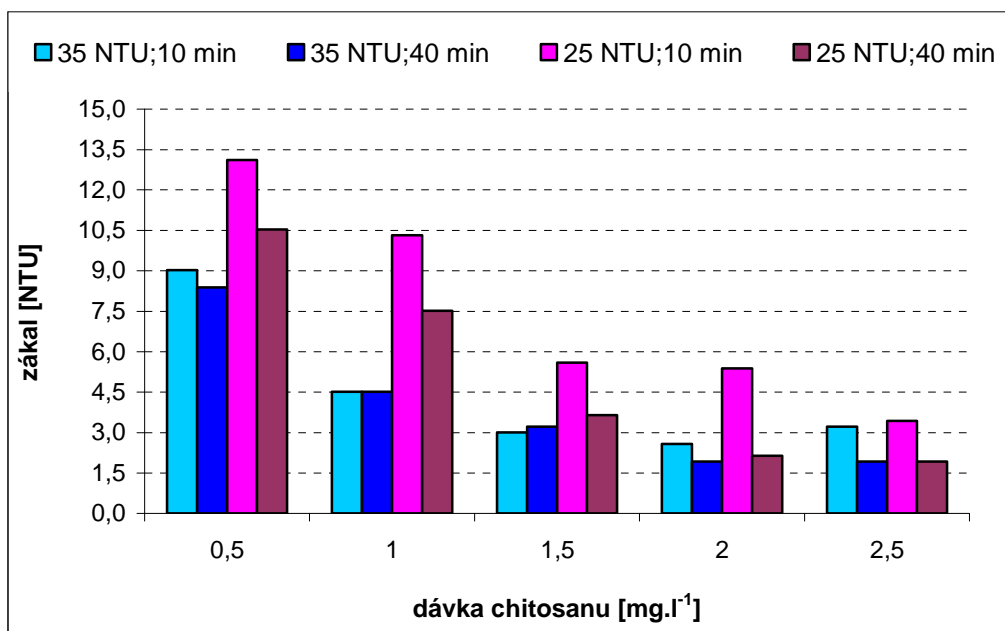
Popis byl již detailně popsán; viz kapitola 1.1.6

3.2 Výsledky a diskuse

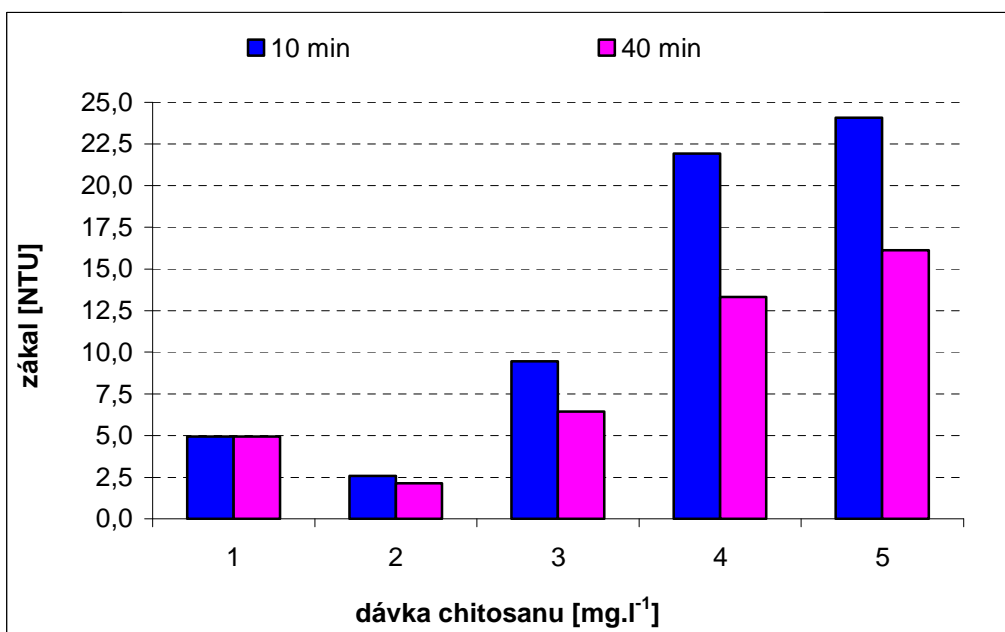
3.2.1 I. Série koagulačních pokusů

V první sérii testů bylo připraveno pět modelových vod s hodnotou zákalu 25, 35, 45, 100 a 200 NTU. Do modelové vody s hodnotou zákalu 25 a 35 NTU byl přidáván chitosan v dávkách od 0,5 do 2,5 mg.l⁻¹. Jak je zřejmé z obr. 35, s rostoucí dávkou chitosanu rostla účinnost odstranění zákalu; již při použití dávek 2 a 2,5 mg.l⁻¹ došlo k odstranění zákalu o více než 90 %, a to na hodnoty zákalu nižší než 5 NTU.

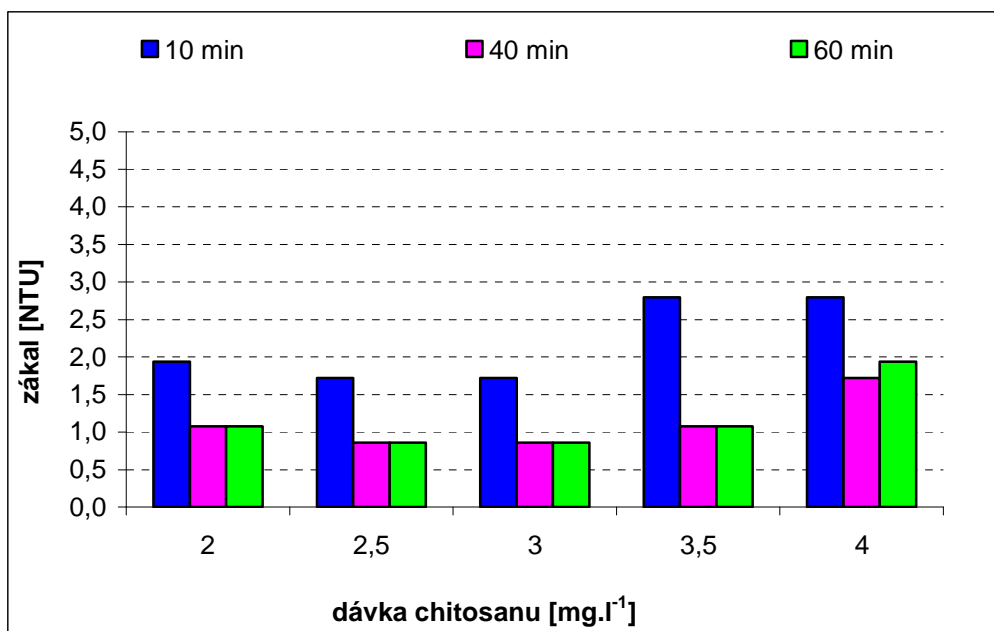
Na modelové vodě s hodnotou zákalu 45 NTU byly vyzkoušeny i vyšší dávky chitosanu; výsledky tohoto experimentu jsou prezentovány na obrázku 36. Dávkou 2 mg.l⁻¹ došlo k poklesu zákalu na hodnotu 2,5 NTU, tj. k odstranění o více než 90 %. Aplikací vyšších dávek 3 – 5 mg.l⁻¹ chitosanu docházelo ke snížení účinnosti. Na obrázcích 37 a 38 jsou prezentovány výsledky odstranění zákalu modelové vody s vysokou hodnotou zákalu 100 a 200 NTU, které dosahovalo téměř vždy 100 %. Současně bylo zjištěno, že pro dávky chitosanu 2 a 2,5 mg.l⁻¹ se hodnoty zákalu po provedené úpravě dostaly pod hodnotu 1 NTU, přičemž počáteční zákal byl 200 NTU.



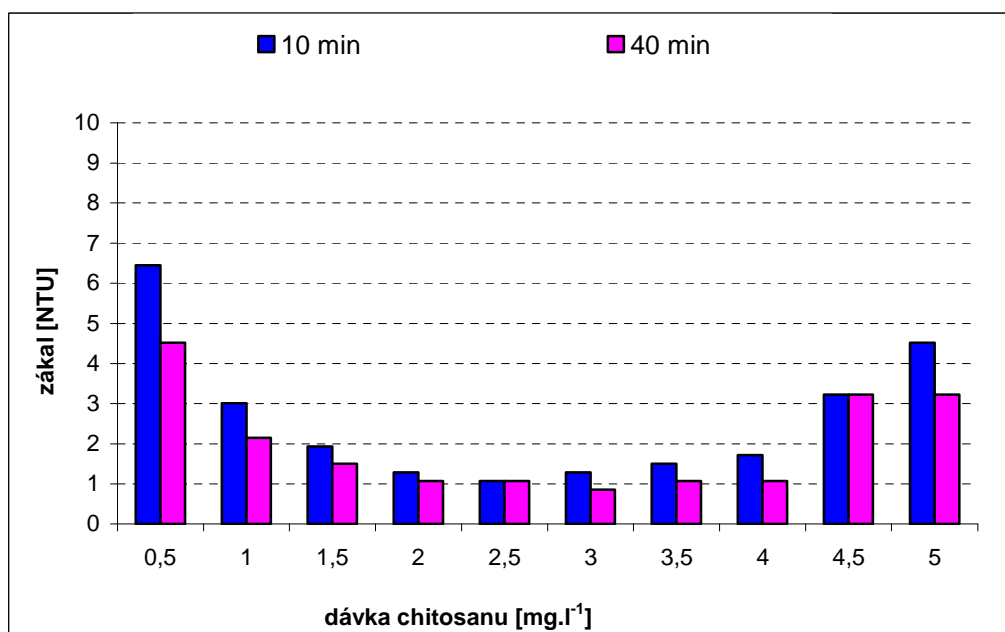
Obr. 35 Odstranění počátečního zákalu 25 a 35 NTU chitosanem



Obr. 36 Odstranění počátečního zákalu 45 NTU chitosanem



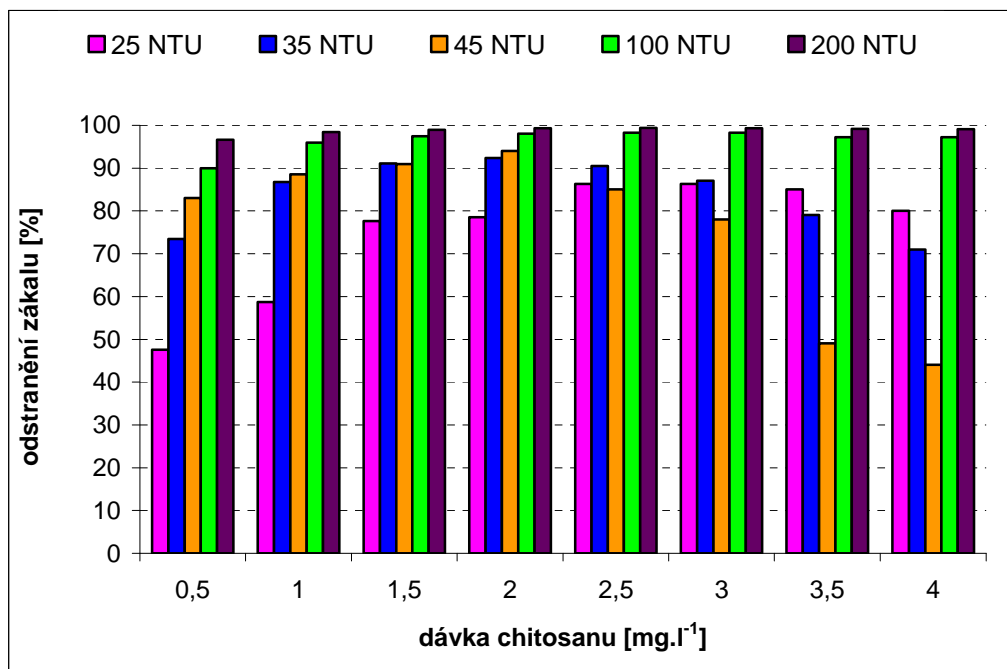
Obr. 37 Odstranění počátečního zákalu 100 NTU chitosanem



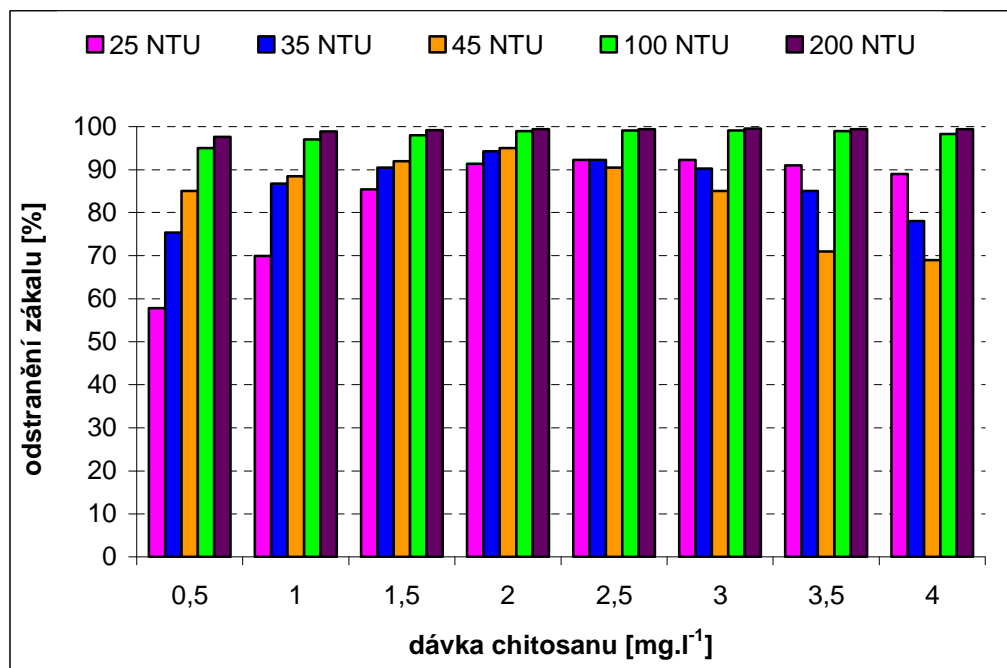
Obr. 38 Odstranění počátečního zákalu 200 NTU chitosanem

Výsledky první série pokusů jsou prezentovány na obrázku 39. Z grafického znázornění vyplývá, že s rostoucí hodnotou počátečního zákalu modelové vody roste také účinnost odstranění zákalu po 10 minutové sedimentaci. Po 40 minutové sedimentaci bylo odstranění zákalu již více než 90% (obr. 40).

Optimální dávky chitosanu jsou u počátečního zákalu do 50 NTU 2 mg.l^{-1} , u vyššího zákalu se potom dávka chitosanu zvyšuje. Při počátečním zákalu 200 NTU je optimální dávka 3 mg.l^{-1} . Zbytkové hodnoty zákalu se pro tyto optimální dávky chitosanu pohybují pod hodnotou $2,5 \text{ NTU}$.

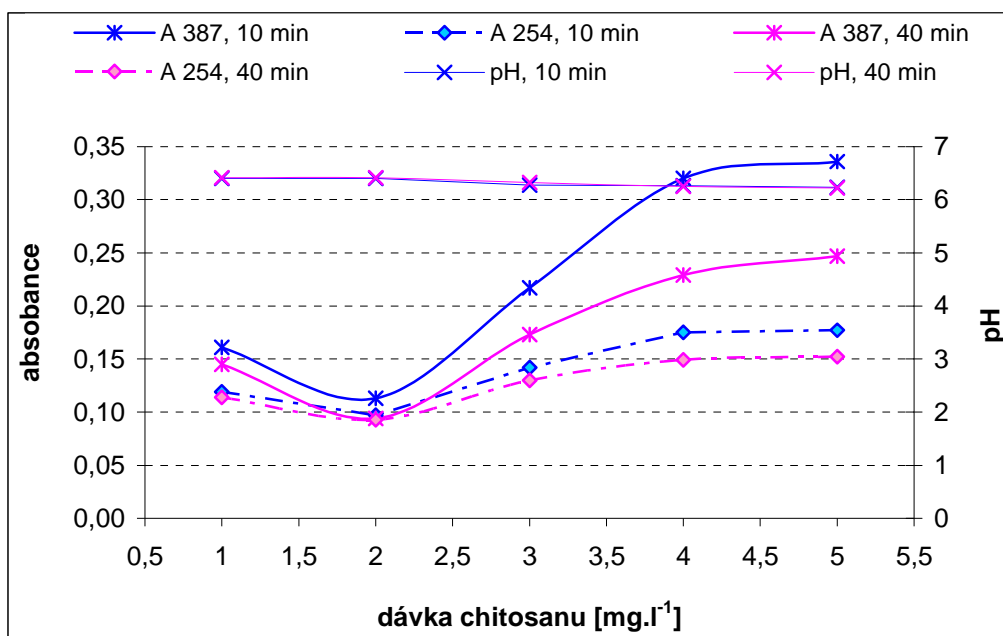


Obr. 39 Shrnutí účinnosti odstranění zákalu chitosanem po 10 min sedimentace (I. série)

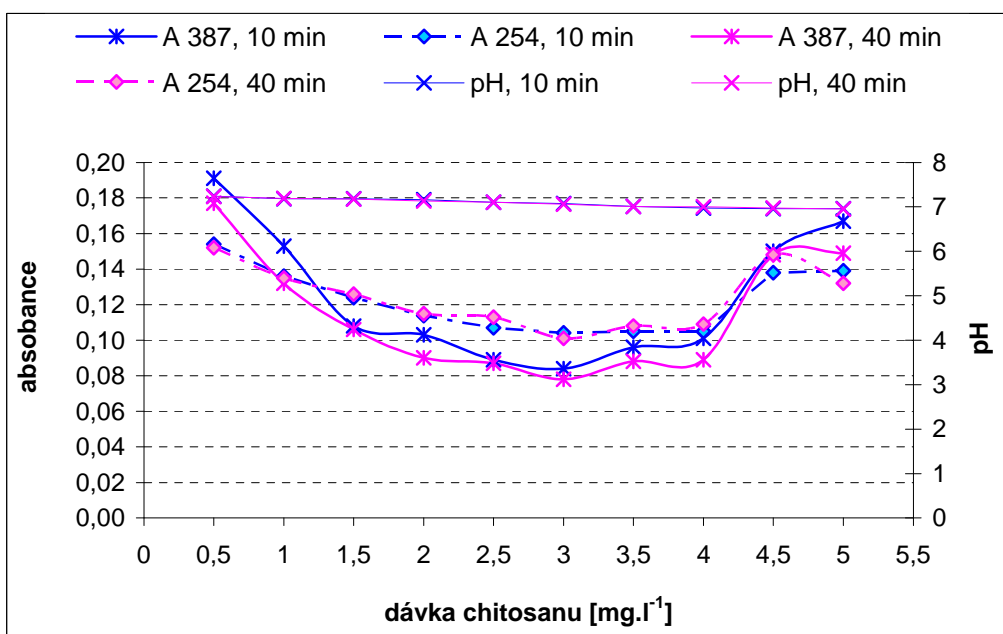


Obr. 40 Shrnutí účinnosti odstranění zákalu chitosanem po 40 min sedimentace (I. série)

Současně byly sledovány také hodnoty absorbancí měřené při 254 a 387 nm a hodnota pH. Získané výsledky jsou uvedeny na následujících obrázcích.; na obrázcích 41 a 42 jsou prezentovány zbytkové absorbance a hodnoty pH při odstranění počátečního zákalu 45 NTU, respektivě 200 NTU koagulací chitosanem. Pro vybrané modelové vody byl patrný největší pokles zbytkových absorbancí při dávce 2 mg.l⁻¹ resp. 3 mg.l⁻¹.



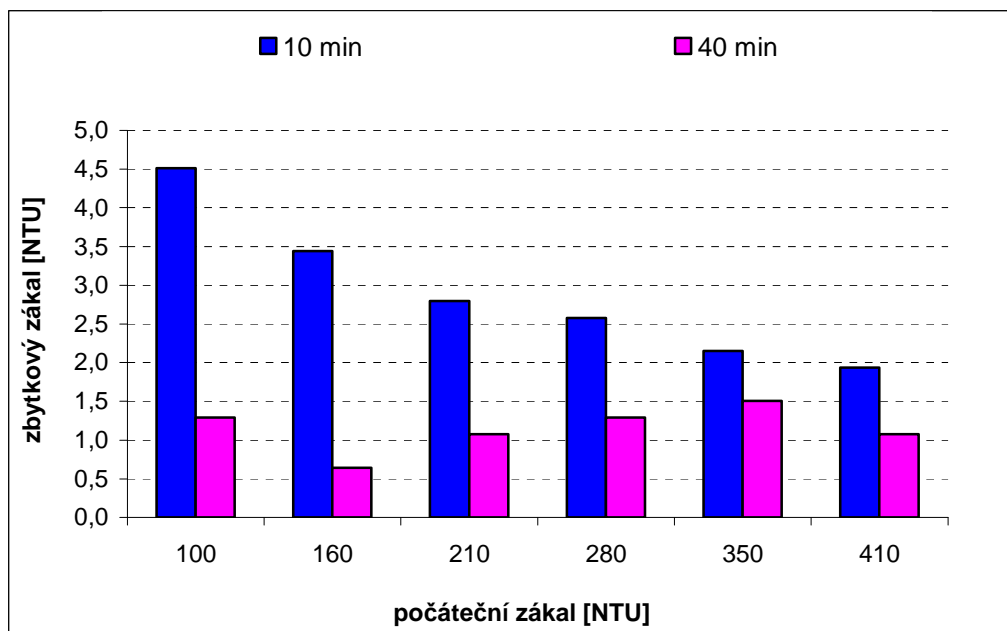
Obr. 41 Závislost zbytkových absorbancí při odstranění počátečního zákalu 45 NTU chitosanem na jeho dávce



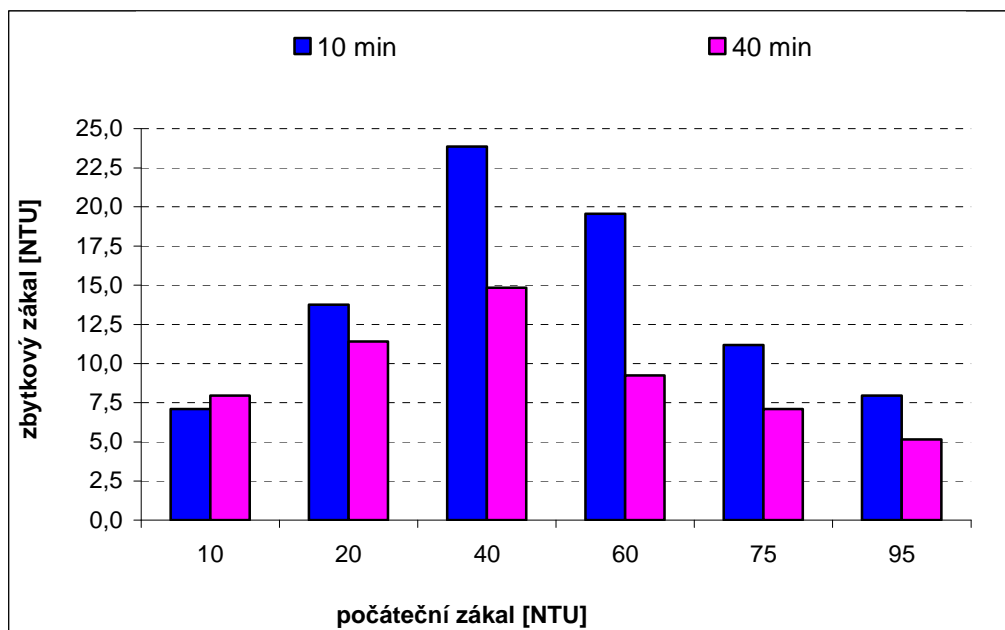
Obr. 42 Závislost zbytkových absorbancí při odstranění počátečního zákalu 200 NTU chitosanem na jeho dávce

3.2.2 II. série koagulačních pokusů

V druhé sérii experimentů byl dávkován chitosan o koncentraci 3 mg.l^{-1} do modelových vod s různou hodnotou zákalu. Z obrázku 43 je patrné, že dochází k téměř 100% odstranění zákalu i při vysokých počátečních hodnotách zákalu modelové vody. Zbytkový zákal se po 40 minutové sedimentaci pohyboval maximálně do hodnoty 1,5 NTU.

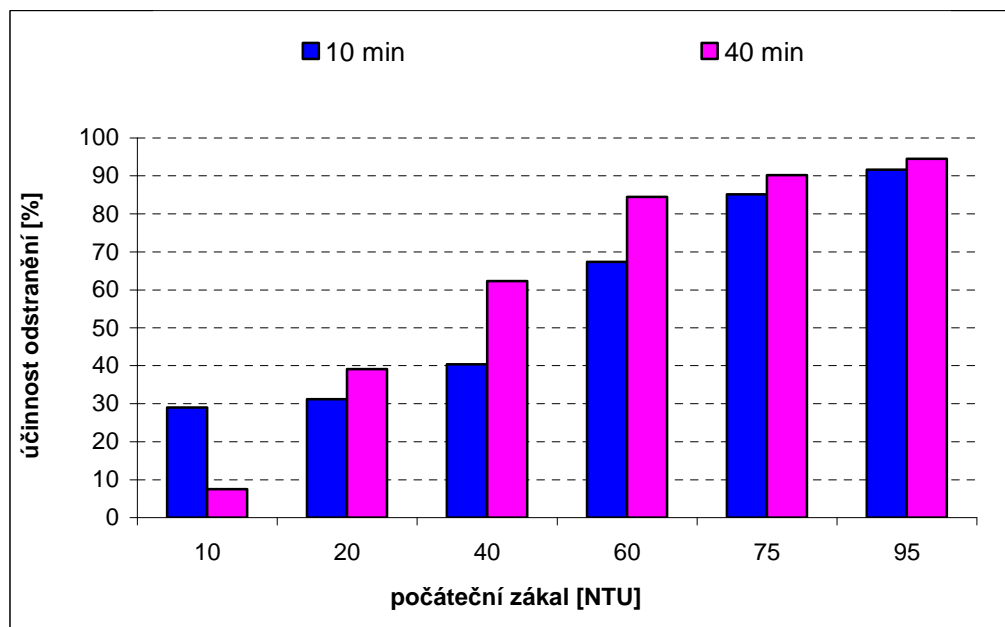


Obr. 43 Odstranění zákalu při dávce chitosanu 3 mg.l^{-1} a vysokých hodnotách zákalu modelové vody



Obr. 44 Odstranění zákalu při dávce chitosanu 3 mg.l^{-1} a nízkých hodnotách zákalu modelové vody

V průběhu tohoto pokusu bylo zjištěno, že dávka 3 mg.l^{-1} byla pro nižší hodnoty zákalu modelové vody příliš vysoká (obr. 44). V tomto případě se zbytkové hodnoty zákalu pro počáteční zákal 20 a 40 NTU pohybovaly i nad hodnotou 10 NTU.

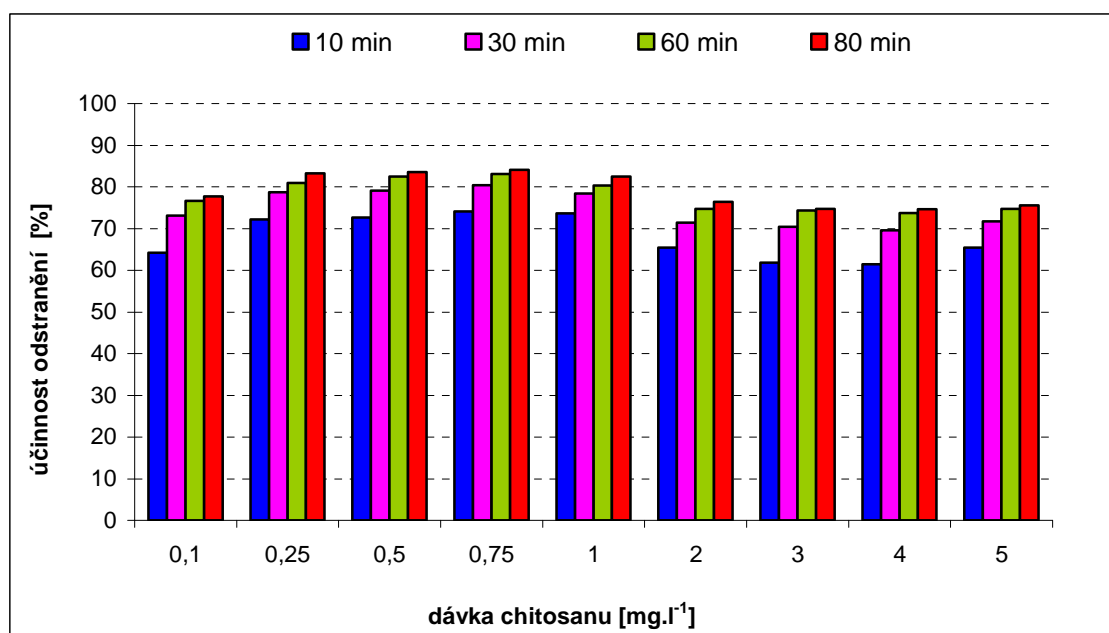


Obr. 45 Odstranění zákalu při dávce chitosanu 3 mg.l^{-1} a nízkých hodnotách zákalu modelové vody

I z obrázku 45 jednoznačně vyplývá, že zvolená dávka 3 mg.l^{-1} chitosanu byla pro nižší hodnoty zákalu modelové vody příliš vysoká. Více než 80% účinnost odstranění zákalu byla prokázána pouze u vyšších hodnot počátečního zákalu (75 a 95 NTU); u nižších hodnot zákalu (10 a 20 NTU) bylo dosaženo pouze necelých 40 % odstranění.

3.2.3 III. Série koagulačních pokusů

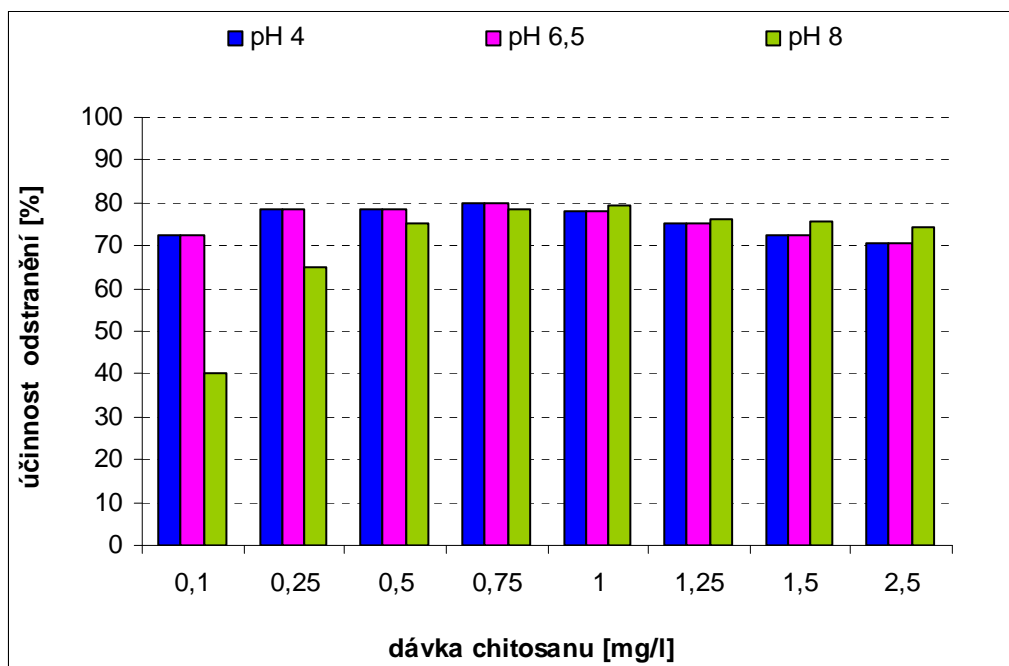
Třetí série pokusů byla zaměřena na zhodnocení vlivu pH na koagulaci zakalené vody, a to pomocí chitosanu. Zvolené hodnoty pH byly 4,0; 6,5 a 8,0 pro modelové vody o hodnotě počátečního zákalu 10, 20, 55 a 100 NTU.



Obr. 46 Odstranění zákalu 10 NTU při pH 6,5 koagulací chitosanem

Na obrázku 46 je prezentována vzorová závislost účinnosti odstranění zákalu na dávce chitosanu, a to při koagulaci modelové vody o hodnotě pH 6,5 a zákalu 10 NTU. Doby sedimentace byly zvoleny čtyři: 10, 30, 60 a 80 minut. Doba 60 a 80 minut se ve výsledcích liší jen o málo procent, a proto pro zjednodušení nebudou dále uváděny. Účinnost odstranění byla již při nejnižší aplikované dávce $0,1 \text{ mg.l}^{-1}$ chitosanu přes 60 %, po 10 minutách sedimentace; 80% odstranění bylo již dosaženo v optimu, a to dávkou $0,75 \text{ mg.l}^{-1}$, po 30 minutách sedimentace. S rostoucí dávkou byl zaznamenán mírný pokles účinnosti.

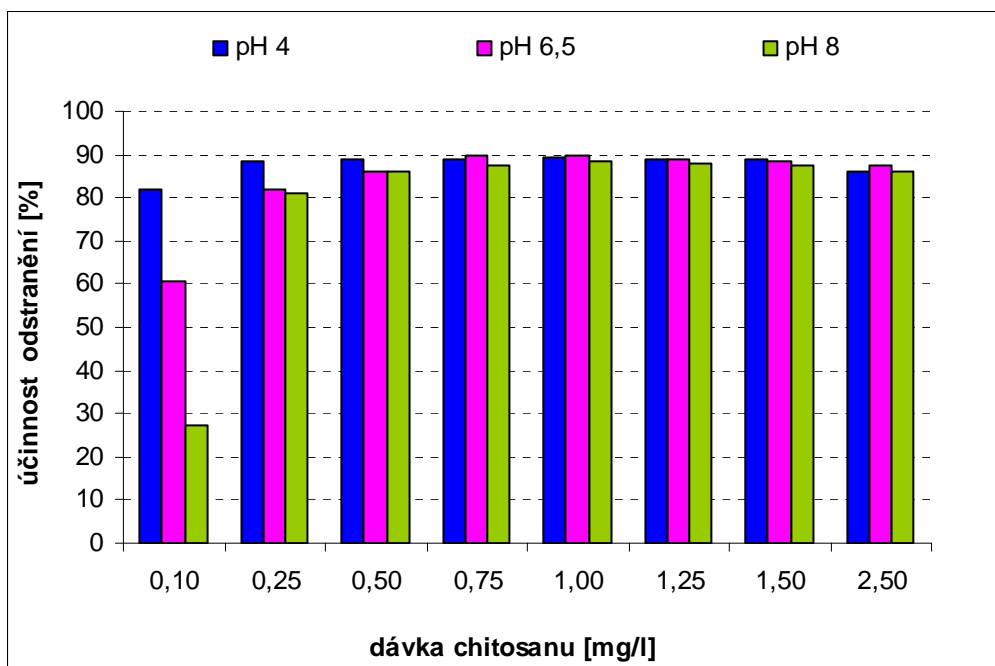
Vliv pH na koagulaci modelové vody o hodnotě zákalu 10 NTU byl výraznější pouze u pH 8, a to při nižších dávkách chitosanu; účinnost odstranění zákalu při tomto pH byla v rozmezí 40-60 %, v porovnání se 75 % při pH 4 a 6,5 (obr. 47). Při optimální dávce $0,75 \text{ mg.l}^{-1}$ bylo dosaženo 80% účinnosti v intervalu hodnot pH 4-8.



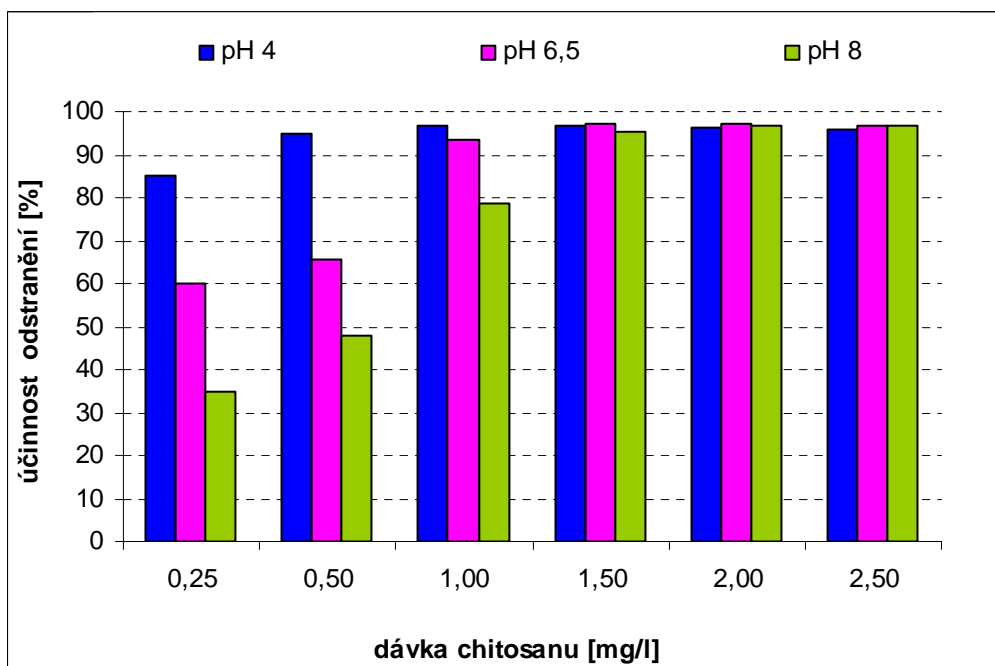
Obr. 47 Odstranění zákalu 10 NTU koagulací chitosanem po 30 min sedimentace

Vliv pH při aplikaci nižších dávek chitosanu je lépe patrný při koagulaci modelové vody, s hodnotou zákalu 20 NTU; výsledky jsou pro názornost uvedeny na obrázku 48. Při nejnižší aplikované dávce $0,1 \text{ mg.l}^{-1}$ a pH 8 bylo dosaženo 27% účinnosti, naopak při téže dávce a pH 4 byla účinnost 80%. V optimu koagulace bylo dosaženo téměř 90% účinnosti v intervalu hodnot pH v rozmezí 4-8, a to při optimální dávce $1,0 \text{ mg.l}^{-1}$.

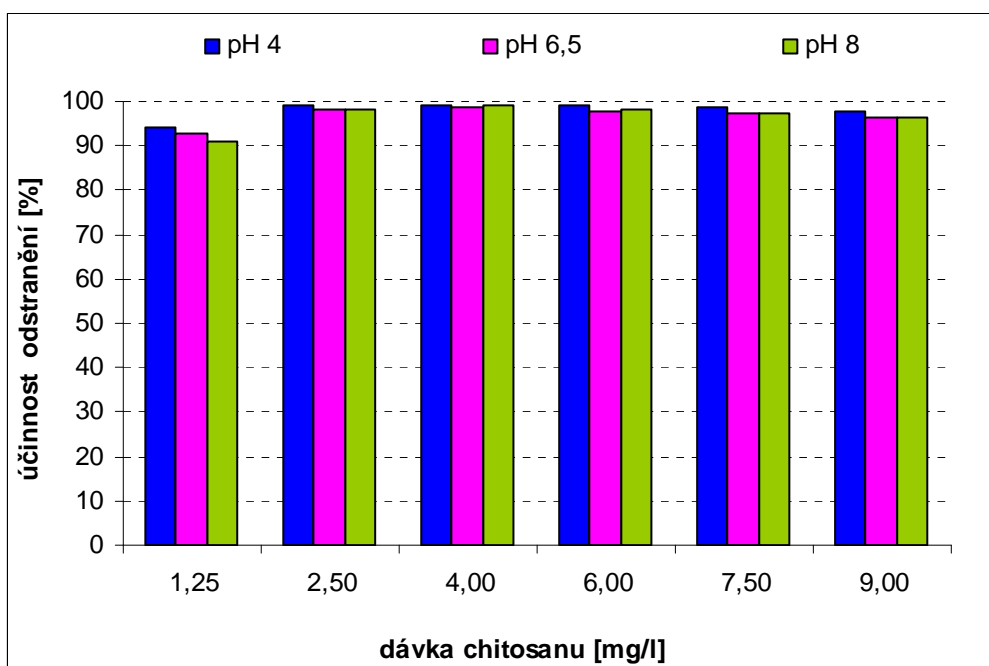
Podobné výsledky byly získány při odstranění zákalu 55 NTU, což je prezentováno na obrázku 49. Nejnižší aplikovaná dávka byla $0,25 \text{ mg.l}^{-1}$ s účinností 35 % při pH 8 a 85 % při pH 4. Největšího odstranění zákalu (97 %) bylo dosaženo při dávce $1,5 \text{ mg.l}^{-1}$ při pH 4-8.



Obr. 48 Odstranění zákalu 20 NTU koagulací chitosanem po 30 minutách sedimentace



Obr. 49 Odstranění zákalu 55 NTU koagulací chitosanem po 30 minutách sedimentace



Obr. 50 Odstranění zákalu 100 NTU koagulací chitosanem po 30 minutách sedimentace

Na odstranění zákalu 100 NTU, v použitém rozsahu hodnot pH 4-8, bylo dosaženo více jak 90% účinnosti již při dávce $1,25 \text{ mg.l}^{-1}$, zatímco při dávce $4,0 \text{ mg.l}^{-1}$ byla již účinnost téměř 100% (obr. 50).

Do tabulek 12 až 14 jsou shrnuty zjištěné zbytkové hodnoty zákalu po koagulaci modelových vod o hodnotě počátečního zákalu 10, 20, 55 a 100 NTU, po 30 minutové sedimentaci. V tabulce 12 jsou prezentovány zbytkové hodnoty zákalu pro pH 4, které se pohybovaly pod hodnotou 3 NTU. Rovněž bylo prokázáno, že s rostoucí hodnotou počátečního zákalu klesala hodnota zbytkového zákalu a rovněž vzrůstala účinnost jeho odstranění (viz obr. 47-50). V tabulkách 13 a 14 jsou uvedeny zbytkové hodnoty zákalu pro pH 6,5 a 8, které se pohybovaly okolo hodnoty 2 NTU.

Tab. 12 Zbytkové hodnoty zákalu po koagulaci chitosanem při pH 4 (30 min)

D _{chitosan} [mg.l ⁻¹]	Počáteční zákal [NTU]			
	10	20	55	100
0,10	4,08	3,75		
0,25	2,57	2,44		
0,50	2,38	2,35	2,79	
0,75	2,84	2,36	2,20	
1,00	2,94	2,26	1,73	
1,25	3,06	2,30	1,75	6,11
1,50	3,08	2,34	1,78	1,50
2,50	3,19	2,91	2,27	0,98
4,00			2,50	0,75
6,00				1,09
7,50				1,40
9,00				2,27

Tab. 13 Zbytkové hodnoty zákalu po koagulaci chitosanem při pH 6,5 (30 min)

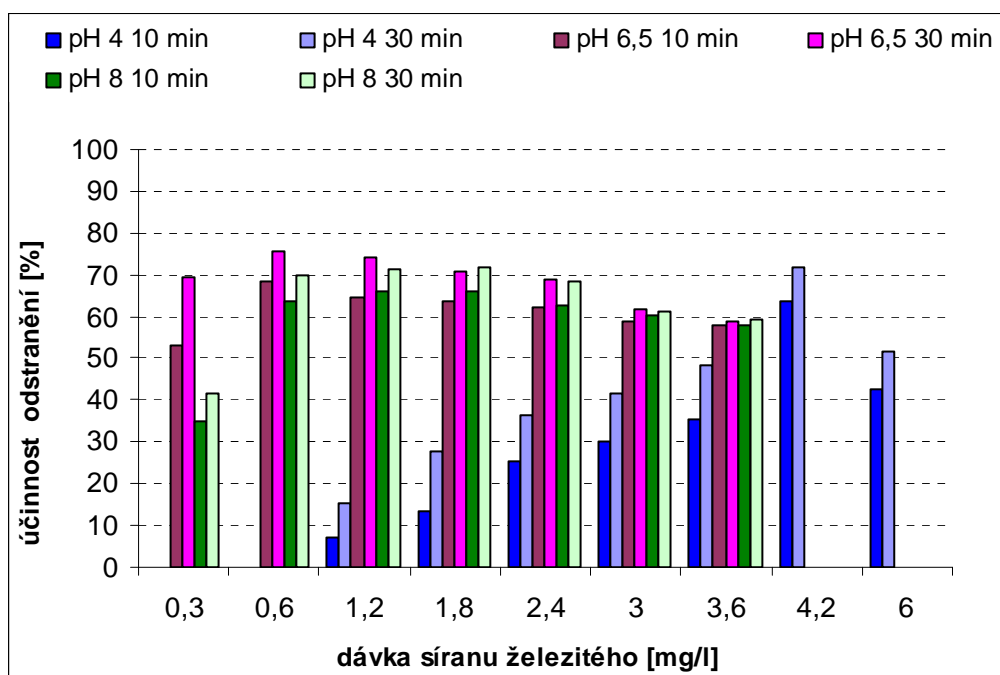
D _{chitosan} [mg.l ⁻¹]	Počáteční zákal [NTU]			
	10	20	55	100
0,10	2,96	8,30		
0,25	2,34	3,81	22,0	
0,50	2,30	2,88	14,9	
0,75	2,16	2,18	7,60	
1,00	2,38	2,12	3,50	
1,25	2,65	2,32	2,50	7,02
1,50	2,98	2,40	1,55	1,80
2,50	3,19	2,65	1,85	1,58
4,00			2,10	1,40
6,00				2,36
7,50				2,74
9,00				3,48

Tab. 14 Zbytkové hodnoty zákalu po koagulaci chitosanem při pH 8 (30 min)

D _{chitosan} [mg.l ⁻¹]	Počáteční zákal [NTU]			
	10	20	55	100
0,10	2,96	8,30		
0,25	2,34	3,81	22,0	
0,50	2,30	2,88	14,9	
0,75	2,16	2,18	7,60	
1,00	2,38	2,12	3,50	
1,25	2,65	2,32	2,50	7,02
1,50	2,98	2,40	1,55	1,80
2,00	3,19	2,65	1,85	1,58
4,00			2,10	1,40
6,00				2,36
7,50				2,74
9,00				3,48

3.2.4 IV. série koagulačních pokusů

V rámci čtvrté série koagulačních pokusů byl posuzován vliv pH na koagulaci zakalené vody použitím síranu železitého. Zvolené hodnoty pH i hodnota počátečního zákalu byly stejné jak pro koagulaci chitosanem (pH 4,0; 6,5 a 8,0 a zákal modelové vody 10, 20, 55 a 100 NTU). Doba sedimentace byla shodně 10 a 30 minut.



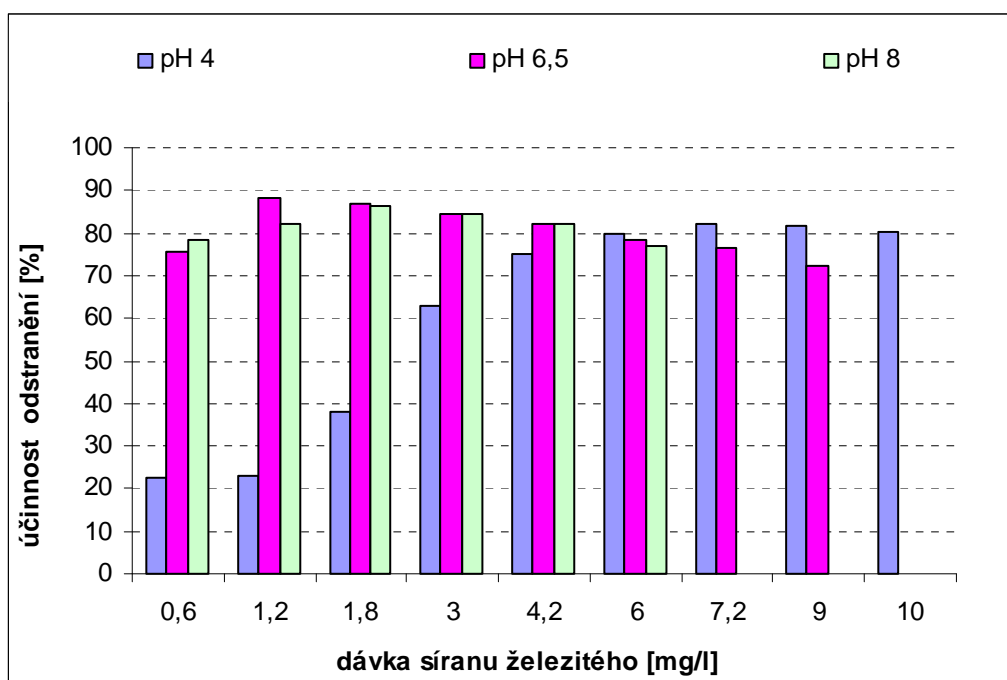
Obr. 51 Odstranění zákalu 10 NTU koagulací síranem železitým (10 a 30 min)

Získané výsledky byly opět zpracovány graficky. Z obrázku 51 je patrný vliv nižšího pH při nízkých dávkách síranu železitého, a to při koagulaci modelové vody s hodnotou zákalu 10 NTU. Při nejnižší aplikované dávce koagulantu $0,3 \text{ mg.l}^{-1}$ a pH 4 bylo dosaženo nulové účinnosti, naopak při téže dávce a pH 6,5 již 70% účinnosti, po 30 min sedimentace; při pH 8 byla účinnost odstranění zákalu pouze 40%.

Po 30 minutové sedimentaci byly optimální dávky koagulačního činidla $4,2 \text{ mg.l}^{-1}$ při pH 4 (účinnost 70 %), $0,6 \text{ mg.l}^{-1}$ při pH 6,5 (75 %) a $1,8 \text{ mg.l}^{-1}$ při pH 8 (72 %). Rozdíl účinnosti mezi 10 a 30 minutami sedimentace činil 5 až 10 %.

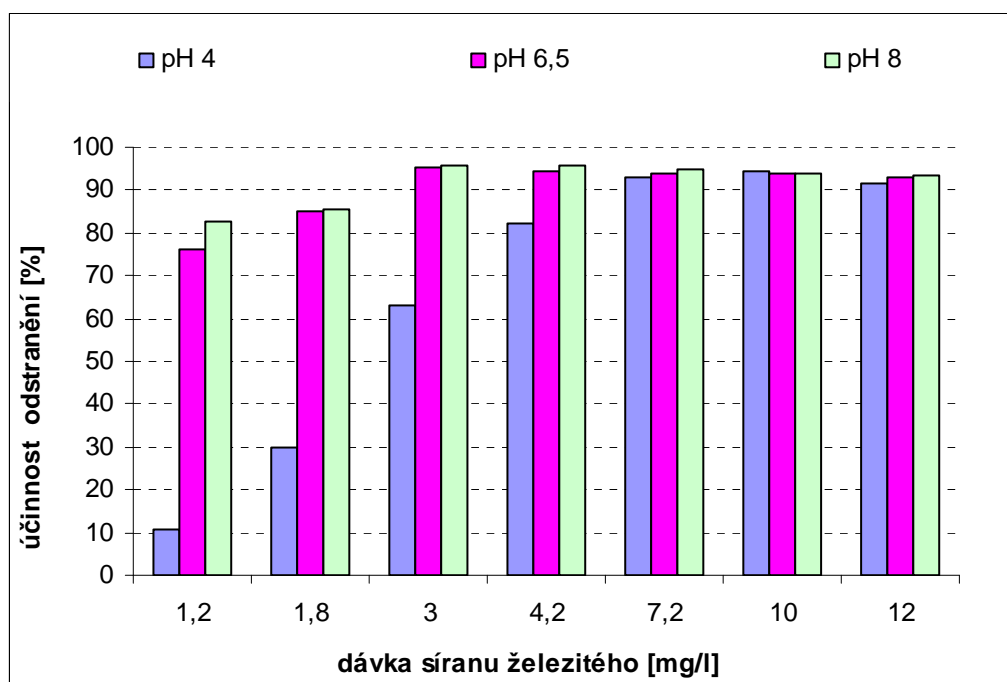
Podobných výsledků bylo dosaženo při odstranění zákalu 20 NTU, což je prezentováno na obrázku 52. Nejnižší aplikovaná dávka byla $0,25 \text{ mg.l}^{-1}$ s účinností 22 % při pH 4, 75 % při pH 6,5 a 78 % při pH 8. I v tomto případě je ze získaných výsledků patrný velký rozdíl koagulace při pH 4, kdy bylo největší účinnosti odstranění zákalu (82 %) dosaženo při dávce $7,2 \text{ mg.l}^{-1}$.

Dále bylo v rámci prováděných experimentů prokázáno, že modelová voda s hodnotou pH 6,5 měla optimální dávku jen $1,2 \text{ mg.l}^{-1}$, s účinností odstranění zákalu 88 %; s dalším nárůstem pH se zvětšila optimální dávka na $1,8 \text{ mg.l}^{-1}$ a účinnost nepatrně poklesla na 86 %. Rozdíl účinnosti mezi 10 a 30 minutami sedimentace činil asi 5 %.

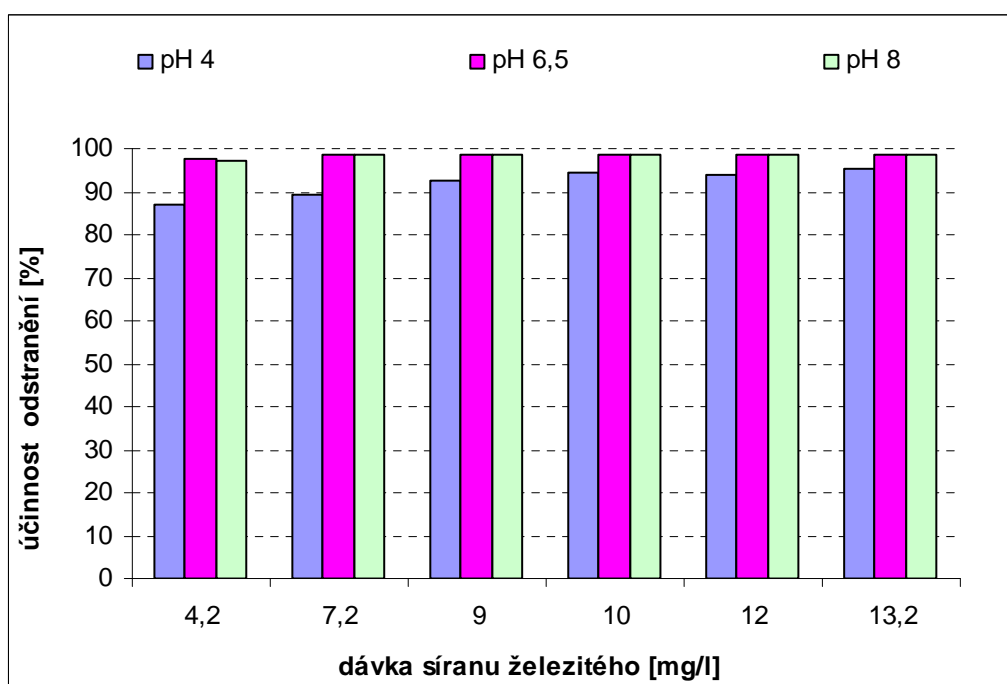


Obr. 52 Odstranění zákalu 20 NTU koagulací síranem železitým po 30 min sedimentaci

Při koagulaci modelové vody o počátečním zákalu 55 NTU (obr. 53) byla nejnižší aplikovaná dávka $1,2 \text{ mg.l}^{-1}$; při ní bylo dosaženo účinnosti jen 10 %, a to při pH 4, dále 76 % při pH 6,5 a 82 % při pH 8. Optimální dávka použitého koagulantu při pH 4 byla $10,0 \text{ mg.l}^{-1}$ s 94% účinností, při pH 6,5 a 8 byla optimální dávka $3,0 \text{ mg.l}^{-1}$ rovněž s 96% účinností. Rozdíl účinnosti mezi 10 a 30 minutami sedimentace činil v tomto případě asi 2 %.



Obr. 53 Odstranění zákalu 55 NTU koagulací síranem železitým po 30 min sedimentaci



Obr. 54 Odstranění zákalu 100 NTU koagulací síranem železitým po 30 min sedimentaci

Pomocí obrázku 54 bylo provedeno posouzení odstranění zákalu koagulací modelové vody s hodnotou zákalu 100 NTU. Při nejnižší aplikované dávce koagulantu $4,2 \text{ mg.l}^{-1}$ a pH 4 bylo po 30 minutách sedimentací dosaženo 87% účinnosti, při pH 6,5 a pH 8 účinnosti 97 %. S rostoucí dávkou koagulantu nepatrně rostla pouze účinnost při pH 4, a to až do optimální dávky 10 mg.l^{-1} . Účinnost koagulace při pH 6,5 a pH 8 se s rostoucí dávkou neměnila a dosahovala 98 %. Rozdíl účinnosti mezi 10 a 30 minutami sedimentace byl i v tomto případě zanedbatelný.

Do následujících tabulek 15-17 jsou shrnuty naměřené zbytkové hodnoty zákalu po koagulaci modelových vod o hodnotě počátečního zákalu 10, 20, 55 a 100 NTU, a to po 30 minutové sedimentaci.

V tabulce 15 jsou prezentovány zbytkové hodnoty zákalu po koagulaci síranem železitým, a to pro hodnotu pH 4, které se v optimu pohybovaly pod hodnotou 5 NTU; v tabulce 16 jsou uvedeny zbytkové hodnoty zákalu po koagulaci stejným koagulantem pro hodnotu pH 6,5, které se v optimu pohybovaly okolo hodnoty 2,5 NTU a do tabulky 17 jsou zpracovány zbytkové hodnoty zákalu pro hodnotu pH 8, které se v optimu pohybovaly okolo hodnoty 2,5 NTU. Na závěr zhodnocení této série pokusů lze konstatovat, že s rostoucí hodnotou počátečního zákalu rostla v optimu i účinnost jeho odstranění (obr. 51-54).

Tab. 15 Zbytkové hodnoty zákalu po koagulaci $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ při pH 4 (30 min)

D_{Fe} [mg.l^{-1}]	Počáteční zákal [NTU]			
	10	20	55	100
0,6		15,50		
1,2	8,48	15,40	49,20	
1,8	7,24	12,40	38,60	
2,4	6,35			
3	5,82	7,40	20,30	
3,6	5,16			
4,2	2,84	4,97	9,66	
6	4,85	4,00		
7,2		3,61	3,94	10,70
9		3,67		7,57
10		3,95	3,21	5,70
12			4,53	5,83
13,2				4,53

Tab. 16 Zbytkové hodnoty zákalu po koagulaci $Fe_2(SO_4)_3$ při pH 6,5 (30 min)

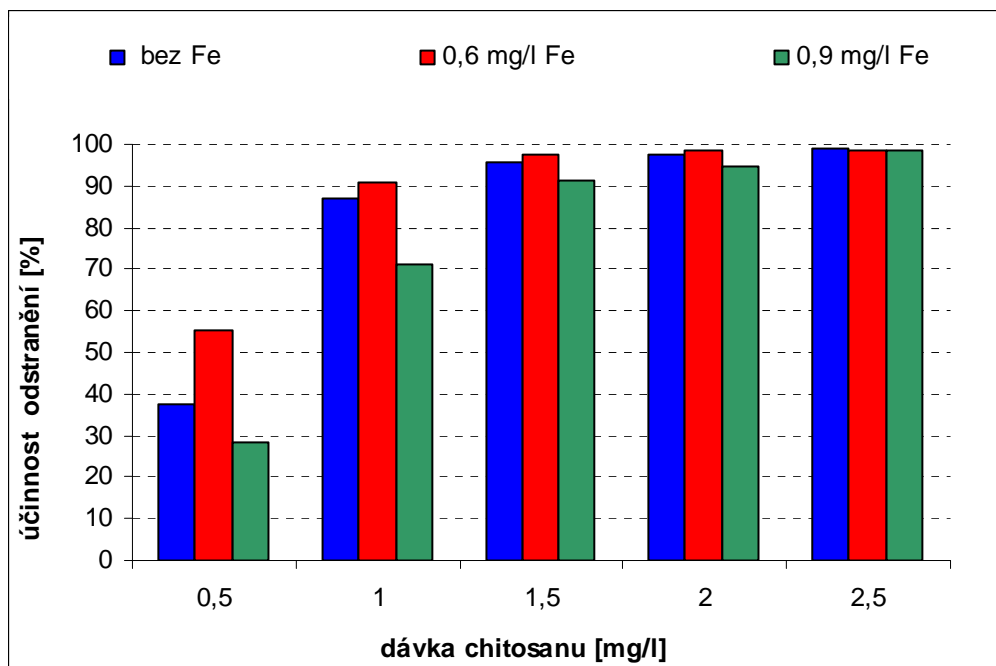
D _{Fe} [mg.l ⁻¹]	Počáteční zákal [NTU]			
	10	20	55	100
0,3	3,05			
0,6	2,45	4,91		
1,2	2,59	2,34	13,11	
1,8	2,93	2,65	8,28	
2,4	3,09			
3	3,82	3,12	2,58	
3,6	4,10			
4,2		3,53	3,11	
6		4,36		
7,2		4,73	3,28	1,49
9		5,53		1,42
10			3,32	1,57
12			3,95	1,53
13,2				1,61

Tab. 17 Zbytkové hodnoty zákalu po koagulaci $Fe_2(SO_4)_3$ při pH 8 (30 min)

D _{Fe} [mg.l ⁻¹]	Počáteční zákal [NTU]			
	10	20	55	100
0,3	5,84			
0,6	3,02	4,36		
1,2	2,85	3,58	9,58	
1,8	2,82	2,68	7,86	
2,4	3,16			
3	3,88	3,12	2,21	
3,6	4,05			
4,2		3,59	2,32	
6		4,60		
7,2			2,76	1,40
9				1,22
10			3,24	1,19
12			3,59	1,24
13,2				1,40

3.2.5 V. série koagulačních pokusů

Poslední série pokusů byla zaměřena na posouzení odstranění zákalu v případě, kdy byly použity dva koagulanty, chitosan a síran železitý. Pro tento pokus byla připravena modelová voda se zákalem 100 NTU a hodnotou pH 6,5. Pokus probíhal tak, že nejdříve byl nadávkován chitosan a po 2 minutách byl v odstupňovaných dávkách přidáván síran železitý. Po koagulaci následovala sedimentace, a to po dobu 10 a 30 minut.



Obr. 55 Odstranění počátečního zákalu 100 NTU modelové vody s hodnotou pH 6,5 koagulací chitosanem a síranem železitým (30 min)

Získané výsledky byly zpracovány graficky i do tabulek. Pomocí obrázku 55 bylo provedeno posouzení koagulace modelové vody s hodnotou zákalu 100 NTU při pH 6,5. Při nejnižší aplikované dávce chitosanu, tj. 0,5 mg.l⁻¹ bez přídavku síranu železitého, byla účinnost odstranění zákalu 37 %, s přídavkem dalšího koagulantu (síranu železitého 0,6 mg.l⁻¹) vzrostla účinnost odstranění zákalu na 55 %, avšak s přídavkem 0,9 mg.l⁻¹ účinnost klesla, a to na 28 %. K podobným změnám docházelo i při koagulaci s vyššími dávkami chitosanu. Téměř 100% účinnosti bylo dosaženo s dávkou chitosanu 1,5 mg.l⁻¹ a s přídavkem síranu železitého 0,6 mg.l⁻¹; s rostoucí dávkou chitosanu nepatrně vzrůstala i účinnost odstranění zákalu.

Při téměř 100% účinnosti se zbytkový zákal pohyboval pod hodnotou 10 NTU. S rostoucími dávkami chitosanu klesaly hodnoty zbytkového zákalu až pod 2 NTU, čehož bylo dosaženo při nejvyšší aplikované dávce chitosanu 2,5 mg.l⁻¹ (tab. 18).

Tab. 18 Hodnoty zbytkového zákalu po koagulaci chitosanem a $Fe_2(SO_4)_3$

D_{chitosan} [mg.l ⁻¹]	Doba sedimentace 10 min D_{Fe} [mg.l ⁻¹]			Doba sedimentace 30 min D_{Fe} [mg.l ⁻¹]		
	0	0,6	0,9	0	0,6	0,9
0,5	69,0	49,6	71,8	62,3	44,6	71,5
1	14,3	9,94	30,6	13,0	9,06	28,7
1,5	4,80	2,78	9,64	4,51	2,53	8,69
2	2,54	1,67	5,74	2,35	1,47	5,24
2,5	1,24	1,40	1,82	1,09	1,24	1,61

4 Další související experimentální práce

4.1 Mikrobiologický rozbor vody

Tato studie byla financována v rámci projektu FRVŠ, jehož cílem bylo sestavení, ověření a optimalizace laboratorních postupů, vhodných pro stanovení vybraných léčiv v odpadních vodách, včetně mikrobiologického rozboru odpadních vod obsahujících léčiva. Poznatky řešené v rámci této studie byly kromě toho zpracovány do formy návodů do laboratorního praktika z Environmentální analýzy a Hydrobiologie.

4.1.1 Pomůcky a zařízení

- plastové Petriho misky
- 1ml pipety
- roztírací kličky
- plynový kahan
- termostat

4.1.2 Chemikálie

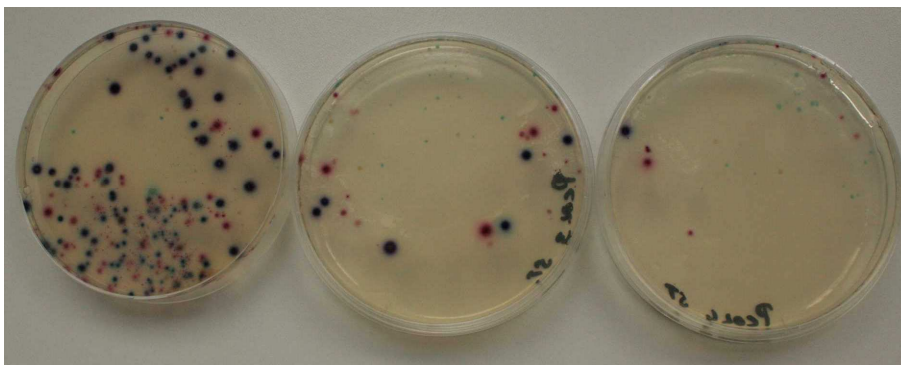
- Sterilní voda
- Stanovení mezofilních a psychofilních bakterií: Nutrient Agar No.2
- Stanovení indikátorů fekálního znečištění: Perfringens Agar Base (*Clostridium perfringens*) a Chromocult Coliform agar (koliformní bakterie a *E. coli*)-Čaderský - Envitek, spol. s r.o. a Merck, spol. s r.o.

4.1.3 Princip

Při kontrole odpadních vod by se mělo provádět stanovení počtu kultivovatelných mikroorganismů, tj. mezofilních a psychofilních bakterií a rovněž stanovení indikátorů fekálního znečištění.

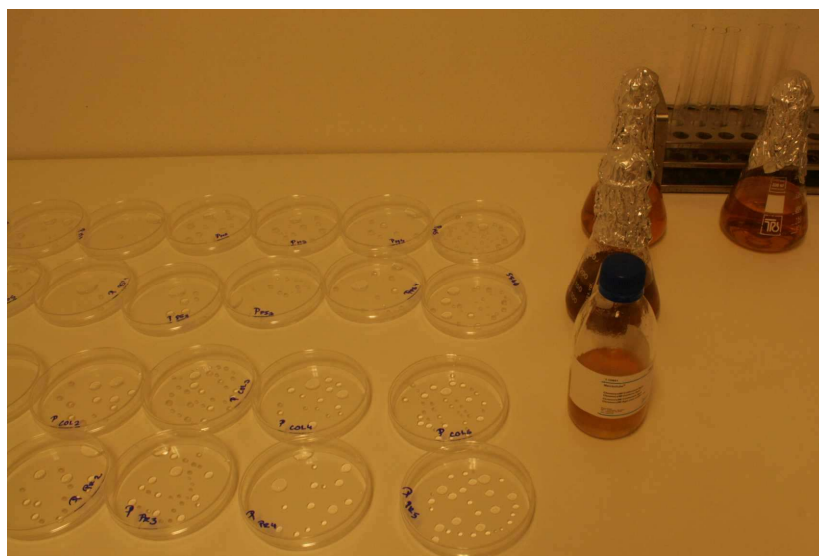
4.1.4 Postup práce

Pro mikrobiologický rozbor bylo nutné nejprve pomocí provedené pilotní studie určit vhodné ředění vzorků odpadních vod. Pro určení optimálního ředění bylo zvoleno běžně používané tzv. desítkové ředění, tj. 0,1 ml vzorku bylo smícháno s 0,9 ml sterilní vody. Tímto způsobem byl získán zředěný vzorek 10^{-1} . Obdobně bylo postupováno se zředěným vzorkem; takto byly připraveny vzorky se zředěním 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} , atd. Na základě provedených experimentů bylo určeno optimální zředění 10^{-1} až 10^{-3} pro odtok z čistírny odpadních vod a 10^{-2} až 10^{-4} pro přítok na čistírnu odpadních vod, tj. pro surovou odpadní vodu. Příklad optimalizace ředění je uveden na obrázku 56.



Obr. 56 Příklad optimalizace ředění na Coliform chromocult agaru

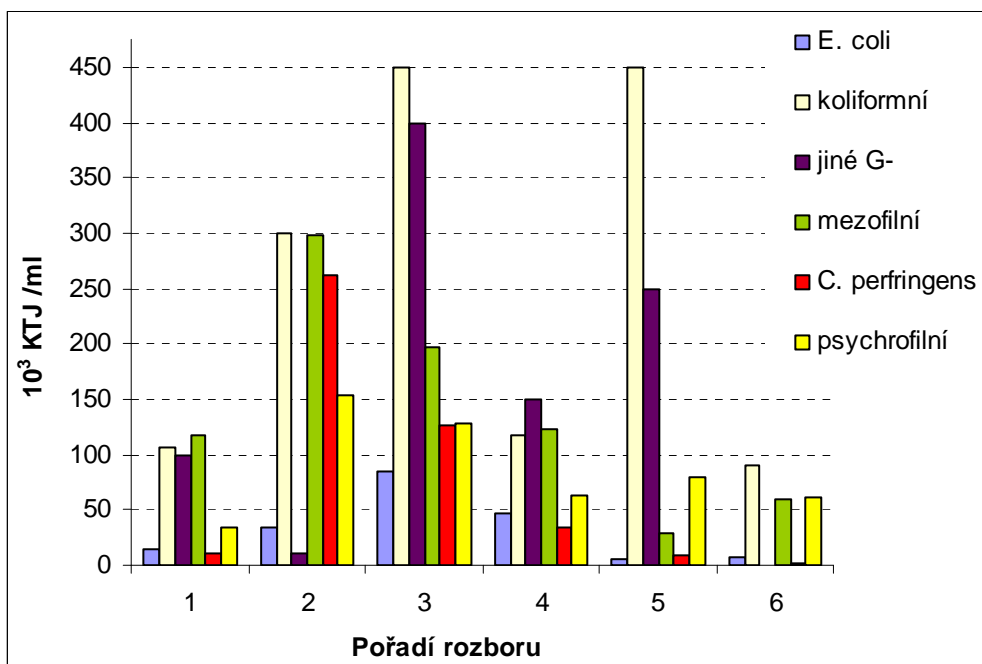
Pro mikrobiologické rozboru byl zvolen jako nejvhodnější postup zalévání napipetovaných vzorků rozeřtým agarem, po jeho dostatečném zchladnutí. Tento způsob je znázorněn na obrázku 57.



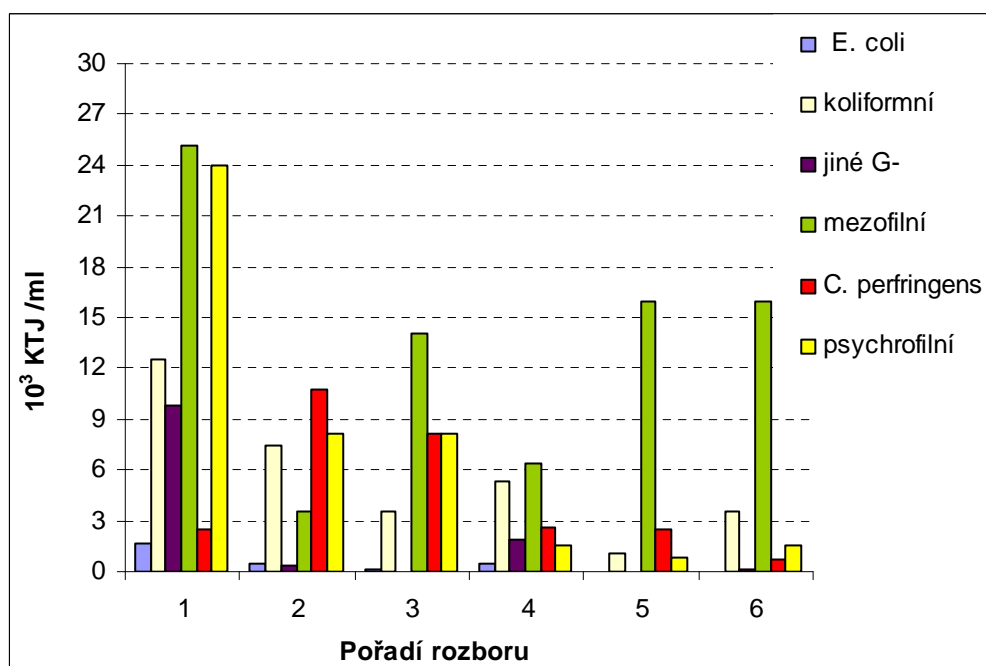
Obr. 57 Pracovní postup prováděný při mikrobiologickém rozboru odpadní vody

Po provedení optimalizace ředění vzorků odpadních vod pro jednotlivá mikrobiologická stanovení byly analyzovány reálné vzorky odpadní vody odebrané z čistírny odpadních vod situované v areálu VFU Brno. V rámci prováděného experimentu byly porovnávány počty stanovených mikroorganismů na přítoku a na odtoku z čistírny odpadních vod v areálu VFU Brno. Část výsledků pro jednotlivá stanovení mikroorganismů na přítoku a na odtoku ČOV je graficky znázorněna na obrázcích 58 a 59.

Bylo prokázáno, že došlo k výraznému odstranění všech sledovaných mikroorganismů, což potvrzuje správnou funkci čistírny odpadních vod situované v areálu VFU Brno. Na základě těchto získaných hodnot ovšem nelze prokázat ani vyvrátit teorii o rezistenci mikroorganismů vůči vybraným druhům léčiv. K ověření této teorie byl proveden pokus, v rámci kterého byl přídatkem léčiva aplikován do reálného vzorku odpadní vody.



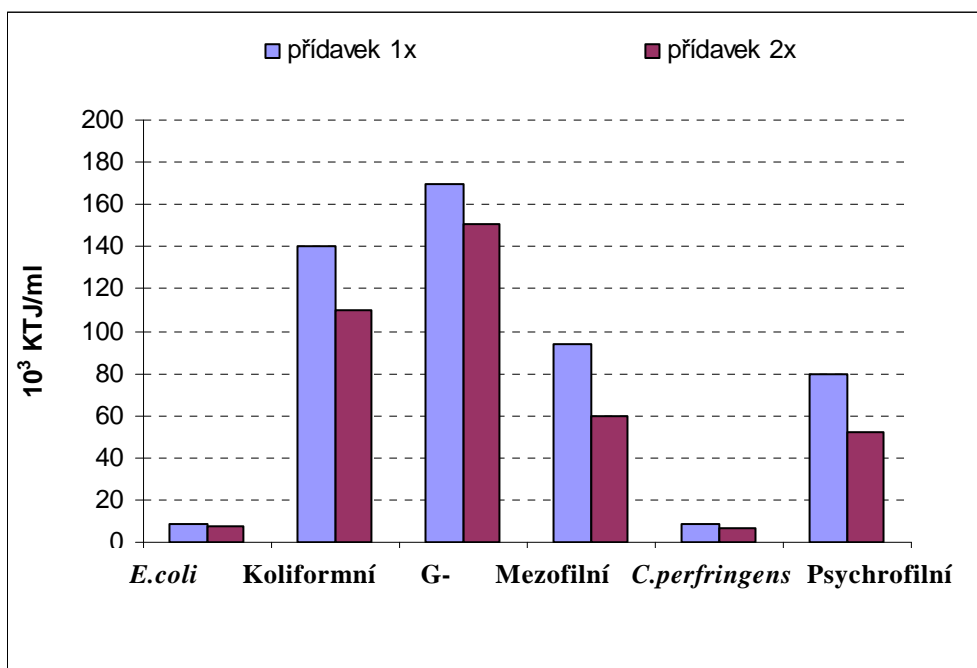
Obr. 58 Počet stanovených mikroorganismů na přítoku ČOV



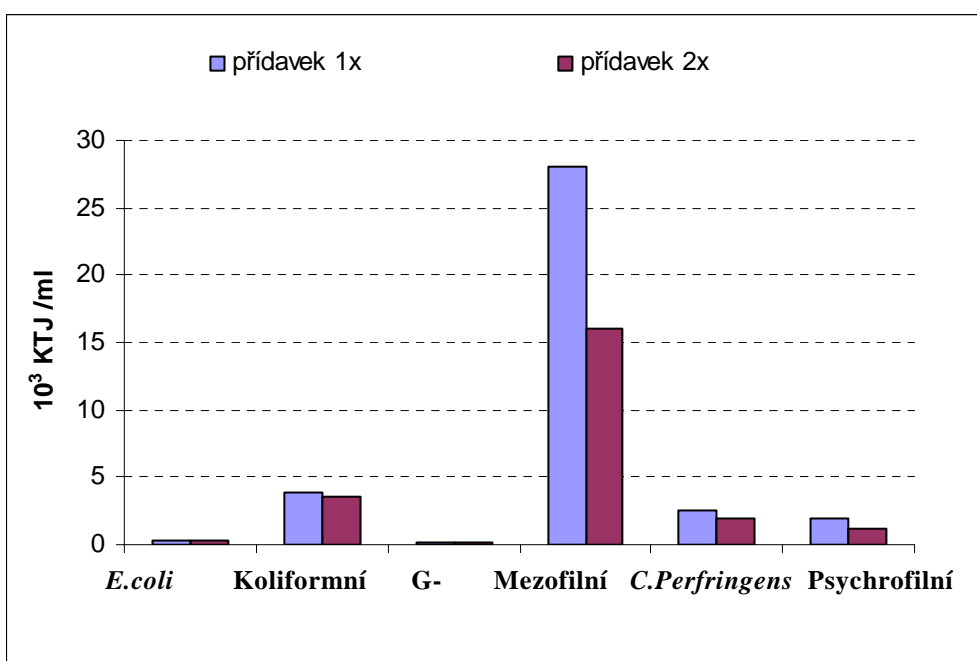
Obr. 59 Počet stanovených mikroorganismů na odtoku ČOV

Několik pokusů, založených za účelem posouzení mikrobiologické kontaminace odpadní vody, bylo zaměřeno na vyhodnocování řady kultivací pro každou zvolenou skupinu mikroorganismů, přičemž bylo zvýšeno množství vybraných léčiv obsažených v odpadní vodě na přibližně dvojnásobek původních, z předešlých stanovení experimentálně určené koncentrace.

Výsledky toho experimentu byly graficky zpracovány a následně prezentovány na obrázcích 60 a 61; počet mikroorganismů byl hodnocen na přítoku a na odtoku ČOV v areálu VFU Brno.



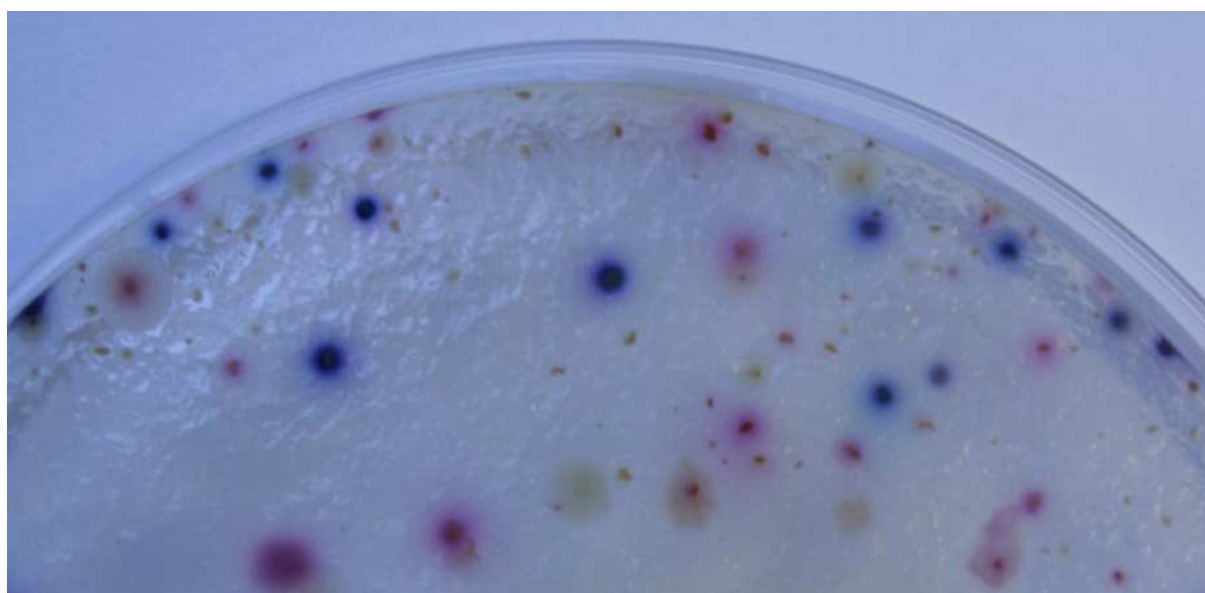
Obr. 60 Počet kolonií na odtoku z ČOV po přidání léčiv



Obr. 61 Počet kolonií na přítoku na ČOV po přidání léčiv

Na základě prezentovaných výsledků lze konstatovat, že v případě zvýšeného množství přítomných léčiv se výrazně změní počty mikroorganismů pouze při stanovení psychrofilních a mezofilních mikroorganismů; při stanovení koliformních mikroorganismů a G- bakterií dojde pouze k mírnému poklesu počtu kolonií. Naproti tomu, u *E. coli*, a *Clostridia perfringens* nedochází téměř k žádné změně v počtu kolonií. Sulfonamidy působí především na pneumokoky, chlamydie, *E. coli*, proteové kmeny, enterobaktery a enterokoky, zatímco tetracykliny působí zejména na gramnegativní i grampozitivní bakterie, spirochety, chlamydie a borelie. Lze se domnívat, že vůči těmto léčivům si mohou vytvářet rezistenci především streptokoky, pneumokoky, klostridia, *E. coli* a také lze předpokládat vzrůstající počet rezistentních kmenů mezi gramnegativními a grampozitivními mikroorganismy. Na základě stanovených počtu kolonií v odpadní vodě s přídavkem léčiv lze konstatovat, že mikroorganismy v těchto vzorcích mohou prokazovat rezistenci vůči působení tetracyklinů a sulfonamidů. V tomto specifickém případě se jedná především o *E. coli*, *Clostridium perfringens* a částečně také o G- bakterie a koliformní bakterie. Naproti tomu u mezofilních a psychrofilních bakterií došlo k patrnému poklesu kolonií, a to více než o třetinu, když byl do odpadní vody aplikován vyšší přídavek léčiva.

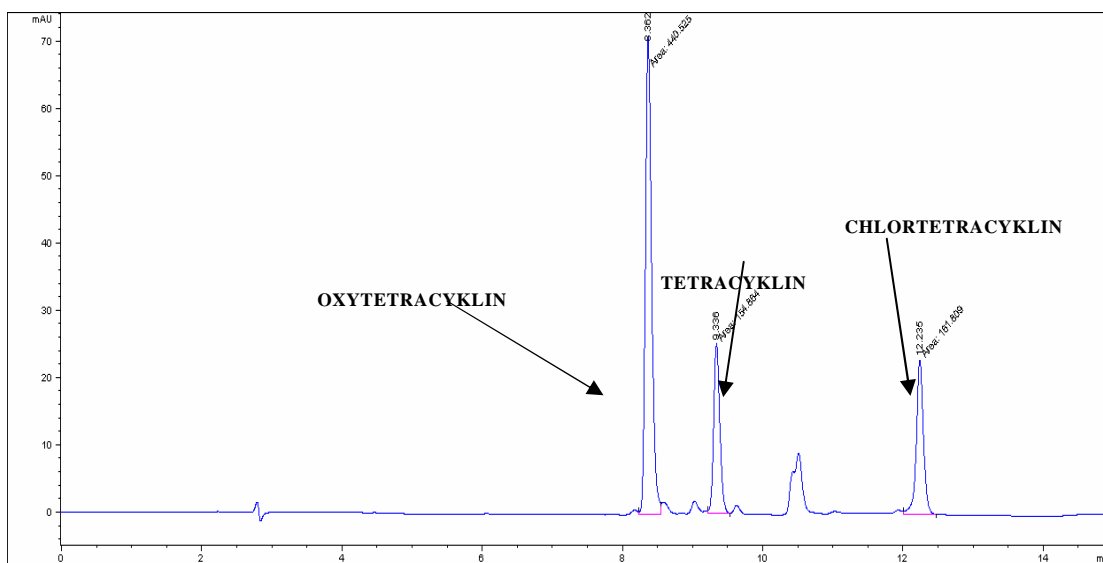
U vypěstovaných kolonií bylo provedeno mikroskopické pozorování daných kultur. Pro mikroskopický rozbor byly zvoleny jako nejvhodnější kolonie pěstované na Chromocult coliform agaru. Tento selektivní agar umožňuje pěstování barevně odlišených kolonií; je to výhodné zejména proto, že není třeba kolonie barvit (obr. 62).



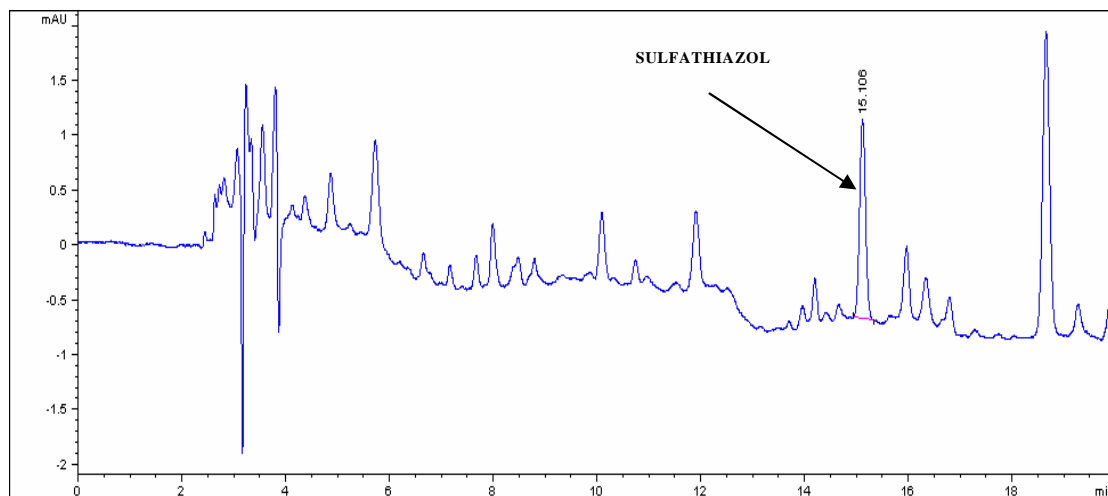
Obr. 62 Detail Chromocult coliform agaru vybraného pro mikroskopický rozbor

Při detailně prováděném mikrobiologickém rozboru byly pozorovány *E. coli*, což jsou fakultativně anaerobní gramnegativní bičíkaté tyčinkové bakterie žijící v tlustém střevě teplokrevných živočichů. Na příslušném obrázku jsou rozpoznatelné podle tmavě modré barvy.

Za účelem posouzení vlivu léčiv na mikroorganismy přítomné v odpadní vodě byly optimalizovány laboratorní postupy, které umožnily jejich selektivní analytické stanovení. Množství tetracyklinů a sulfonamidů bylo zjišťováno metodou vysokoúčinné kapalinové chromatografie (HPLC) s detektorem diodového pole (DAD). Vzhledem k předpokládaným nízkým koncentracím léčiv v odpadní vodě bylo třeba vzorek vody nejdříve zakoncentrovat. Pro zakoncentrování vzorků vody obsahujících oba druhy léčiv byly použity rozdílné postupy. Pro zakoncentrování sulfonamidů byla zvolena extrakce kapalina - kapalina; jako extrakční činidlo byl v tomto případě použit ethylacetát. Touto extrakční technikou bylo dosaženo účinnosti extrakce 84,1 %. Naproti tomu byly tetracykliny extrahovány pomocí extrakce na pevnou fázi (SPE). Pomocí této extrakční techniky bylo dosaženo účinnosti 88,1 % pro tetracyklin, 93,4 % pro oxytetracyklin a 90 % pro chlortetracyklin. Pro všechny zjišťované analyty (léčiva) byly vypočteny detekční limity, které dosáhly hodnot $0,31 \mu\text{g.l}^{-1}$ pro tetracyklin, $0,38 \mu\text{g.l}^{-1}$ pro chlortetracyklin, $0,35 \mu\text{g.l}^{-1}$ pro oxytetracyklin a $0,33 \mu\text{g.l}^{-1}$ pro sulfathiazol. Na obrázcích 61 a 62 jsou prezentovány chromatogramy léčiv stanovené za optimálních podmínek. Na obrázku 61 je znázorněn chromatogram standardů tetracyklinů, na druhém obrázku (obr. 62) je ukázka stanovení sulfathiozolu v reálném vzorku odpadní vody odebrané na ČOV situované v areálu VFU Brno.

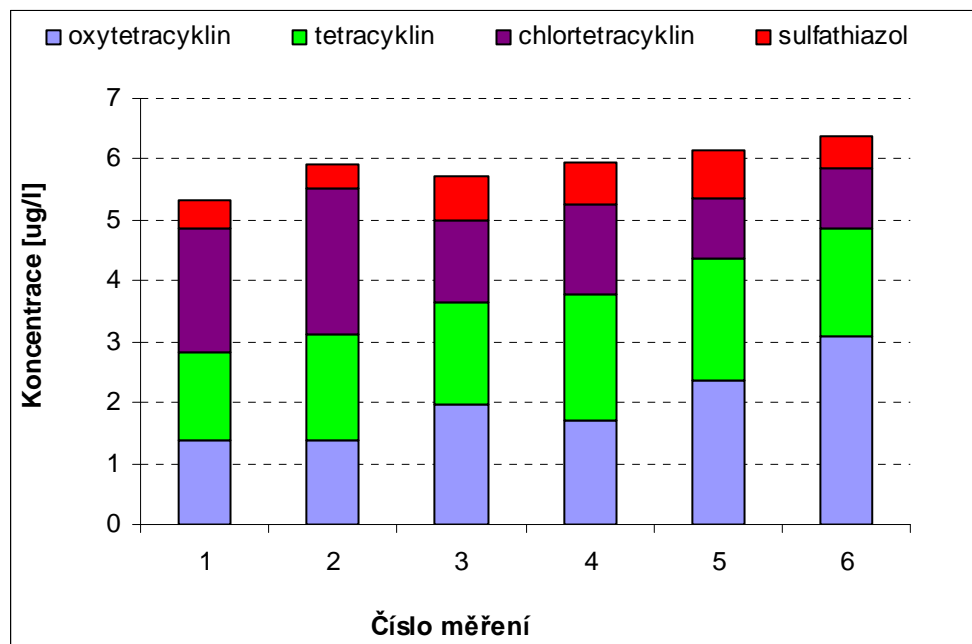


Obr. 63 Chromatogram - Analýza standardů tetracyklinů

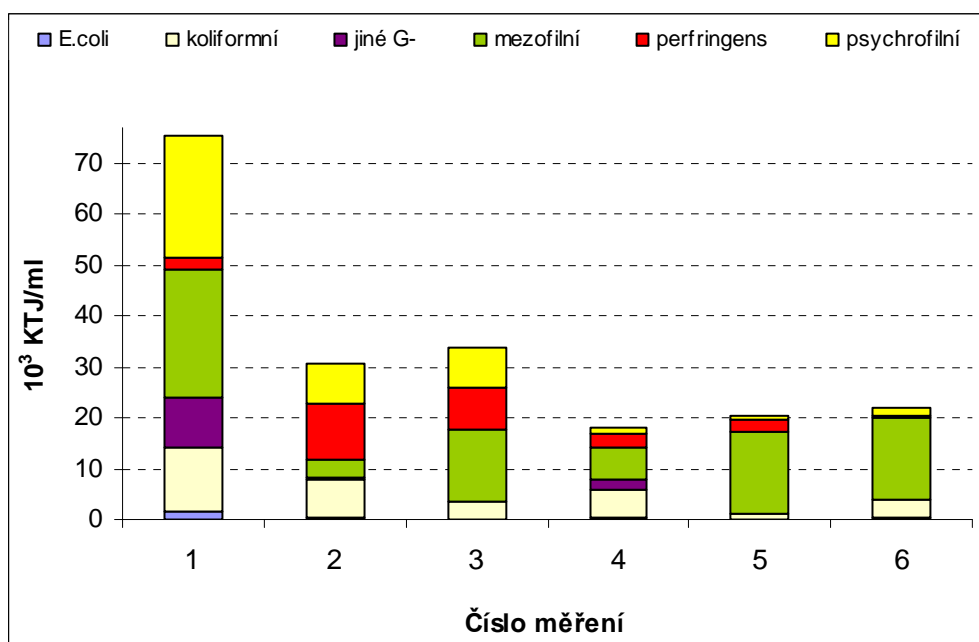


Obr. 64 Chromatogram - Analýza reálného vzorku odpadní vody

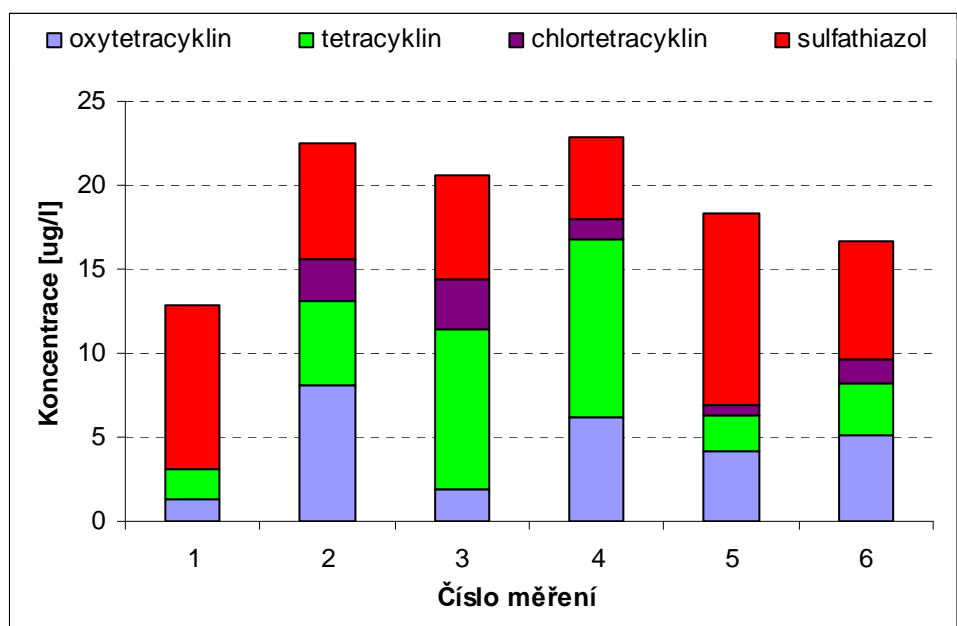
Pro potvrzení optimalizace použité metody bylo proměřeno několik reálných vzorků za účelem zjištění koncentrace vybraných léčiv. Výsledky získané v rámci tohoto experimentu byly porovnány s výsledky mikrobiologického rozboru (viz následující obrázky 65-68).



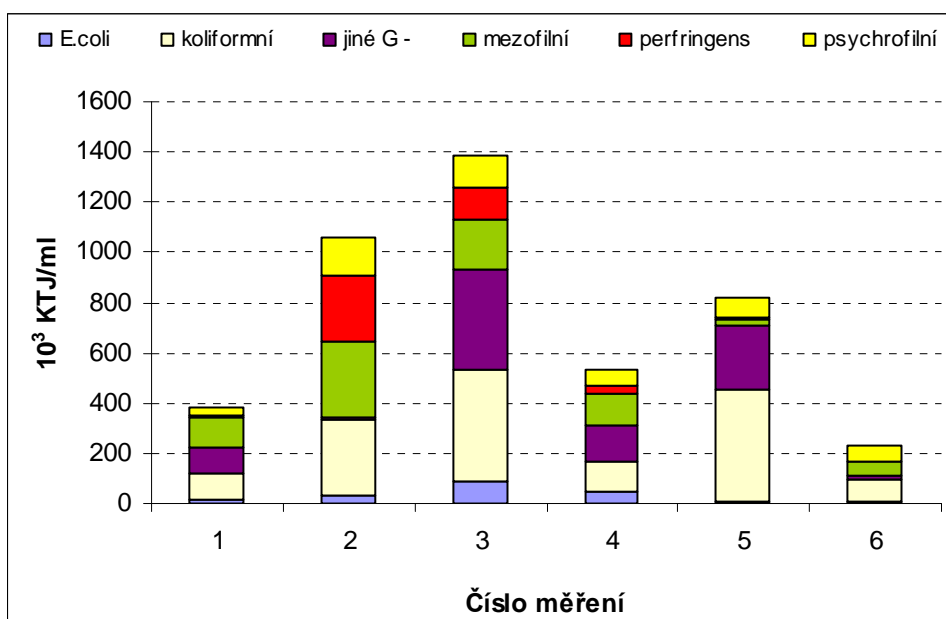
Obr. 65 Suma koncentrací zjišťovaných léčiv na odtoku z ČOV



Obr. 66 Suma stanovovaných kolonií mikroorganismů na odtoku z ČOV



Obr. 67 Suma koncentrací zjišťovaných léčiv na přítoku do ČOV



Obr. 68 Suma stanovovaných kolonií mikroorganismů na přítoku do ČOV

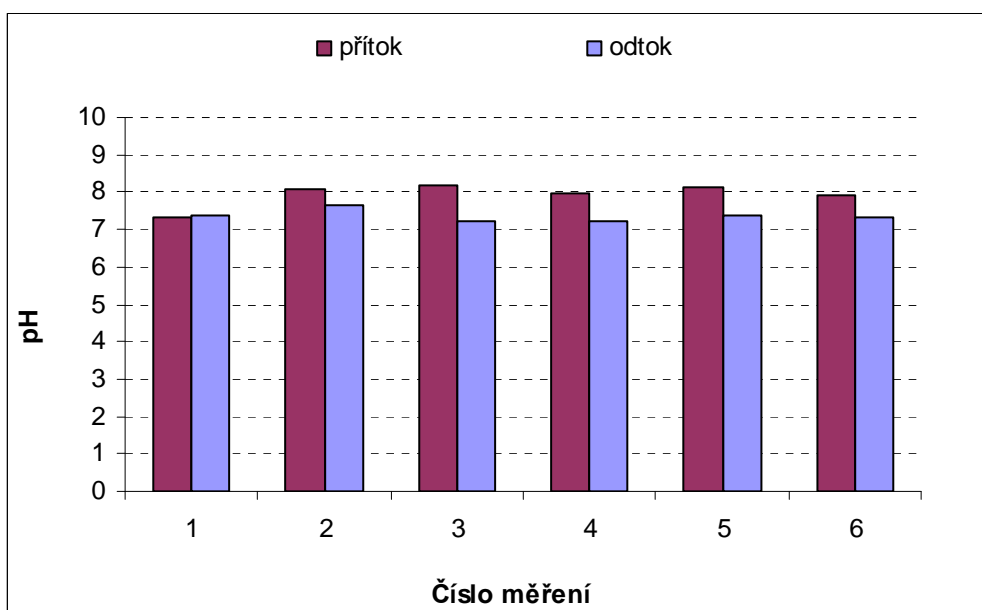
Jak již bylo popsáno výše, je zřejmé, že dochází k výraznému odstranění všech sledovaných mikroorganismů přítomných v odpadní vodě, což potvrzuje správnou funkci čistírny odpadních vod.

Pro doplnění potřebných údajů byly v odpadní vodě paralelně stanoveny hodnoty BSK_5 a $CHSK_{Cr}$ a měřeno pH vzorků odpadní vody.

Hodnoty $CHSK_{Cr}$ se na přítoku do čistírny odpadních vod pohybovaly v rozmezí 690 - 789 $mg.l^{-1}$; na odtoku byly zjištěné hodnoty $CHSK_{Cr}$ podstatně nižší, pohybovaly se v rozmezí 215 - 255 $mg.l^{-1}$. Tyto hodnoty bývají většinou vyšší než maximální stanovené limity, avšak není třeba se těmito výsledky příliš znepokojovat, protože čistírna odpadních vod situovaná v areálu Veterinární a farmaceutické univerzity Brno ústí do městské kanalizace, odkud jsou splaškové vody sváděny na velkokapacitní městskou čistírnu odpadních vod v Brně-Modřicích, kde jsou odpadní vody znovu čištěny.

Hodnoty BSK_5 na přítoku na čistírnu odpadních vod byly stanoveny v rozmezí 425 - 534 $mg.l^{-1}$. Na odtoku z čistírny se tyto hodnoty pohybovaly v intervalu 35 – 94 $mg.l^{-1}$. Opět platí, že část hodnot překročila maximální přípustný limit, což se u této čistírny odpadních vod nejeví jako významný problém, jak již bylo objasněno v předchozím odstavci.

V rámci naší studie byly sledovány také hodnoty pH; výsledky jsou znázorněny na obrázku 69. Z obrázku je patrné, že nedocházelo k žádným výrazným změnám pH, hodnoty na odtoku jsou sice nižší než hodnoty na přítoku, avšak všechny hodnoty se pohybují okolo 7-8.



Obr. 69 Změny hodnot pH při jednotlivých odběrech odpadní vody

Posledním úkolem příslušné studie bylo provedení mikroskopického hodnocení aktivovaného kalu; za tímto účelem byl vytvořen nativní preparát, který byl pozorován v přímém světle při 100x zvětšení. Vločky aktivovaného kalu byly obvykle kompaktního charakteru, vlákna byla přítomna ve větším množství, ojediněle zapojena do vloček. Kromě charakteru vloček a četnosti vláken bylo pozorováno vyšší osídlení aktivovaného kalu. Ve vzorku kalu byly nejčastěji přítomny následující organismy: bezbarví bičíkovci rodu *Bodo*, kteří indikují vysoké zatížení a nízkou kvalitu vyčištěné vody, dále několik zástupců měňavek (*Amoeba radiosa*, *Vahlkampfia limax*), které patří mezi indikátory nedočištěné odpadní vody a několik zástupců nálevníků (*Vorticella convallaria*, *Opercularia coarctata*, *Carchesium polypinum*, *Epistilis plicatilis*). Vybrané organismy jsou na následujících snímcích (obr. 70).

Amoeba radiosa



Vorticella convallaria



Vahlkampfia limax



Opercularia coarctata



Carchesium polypinum



Obr. 70 Zobrazení vybraných organismů vyskytujících se v aktivovaném kalu

4.2 Odstranění fosforu koagulací chitosanem

4.2.1 Pomůcky a zařízení

- pHmetr inoLab, Level 2
- spektrofotometr Helios Gamma Thermo, Spectronics, Velká Británie
- flocculator 2000, Lemura Kemwater AB, Švédsko
- kádinky 500 ml

4.2.2 Chemikálie

- Stanovení $\text{KNK}_{4,5}$: $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ HCl (Lachema a.s., Neratovice), směsný indikátor
- Koagulační pokus: chitosan Primex TM 324 (stupeň acetylace Fa:0,06; molekulová hmotnost MW 110 kD)
- Stanovení fosforu: konc. HNO_3 (Lachema a.s., Neratovice), HClO_4 (Lachema a.s., Neratovice), NaOH (Lach-Ner, s.r.o., Neratovice), fenolftalein (Lach-Ner, s.r.o., Neratovice)

4.2.3 Princip pokusu

Pro experimentální práci byla také v tomto případě používána modelová voda, která byla připravená ředěním vody odebrané z rašeliníště u obce Radostín. Ředění pomocí vodovodní a destilované vody bylo prováděno tak, aby v příslušné sérii pokusů bylo zaručeno konstantní složení vody. Změny kyselinové neutralizační kapacity ($\text{KNK}_{4,5}$) bylo dosahováno přidávkou $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ HCl.

Koagulace probíhala s 0,5% roztokem chitosanu připraveného z komerčně dostupného chitosanu TM 324, paralelně za podmínek světla a tmy. Do kádinek o objemu 500 ml s modelovou vodou byl v odstupňovaných dávkách přidán roztok chitosanu; po míchání (1 min) následovala sedimentace trvající minimálně 3 hodiny. Po časovém intervalu 24, 48 a 72 hodin bylo provedeno spektrofotometrické stanovení celkového fosforu po rozkladu s peroxodisíranem; kromě toho byla měřena hodnota pH a absorbance při 254 nm.

Princip stanovení fosforu je založen na převedení jednotlivých forem na orthofosforečnany, a to vhodnou předúpravou vzorku.

Polyfosforečnany přecházejí na orthofosforečnany při hydrolýze v kyselém prostředí. Organicky vázaný fosfor lze převést na orthofosforečnanovou formu několika způsoby. Nejměrnější způsob představuje oxidace peroxodisíranem. Dalším způsobem může být mineralizace kyselinou dusičnou a kyselinou sírovou nebo kyselinou dusičnou a kyselinou chloristou. Tento postup je však časově i pracovně náročný, a proto se používá zejména pro vzorky s vysokým obsahem organických látek. Je vhodná pro určení účinnosti postupů s mírnějšími účinky mineralizace. Pro vlastní stanovení orthofosforečnanů je optimální spektrofotometrická metoda s molybdenanem amonným. Reakce probíhá v kyselém prostředí, kdy v přítomnosti molybdenanu a antimonitých iontů vzniká žlutý heterokomplex polykyseliny molybdát-fosforečné. Redukcí komplexu siřičitanem, chloridem cínatým, kyselinou 4-aminonaftholsulfonovou nebo kyselinou askorbovou vzniká molybdenová modř, která je vhodná pro spektrofotometrické stanovení. Absorpční maximum vzniklého modrého zbarvení leží v oblasti kolem 800 nm. K měření absorbance se doporučují vlnové délky 810 nm a 880 nm.

4.2.4 Výsledky a diskuse

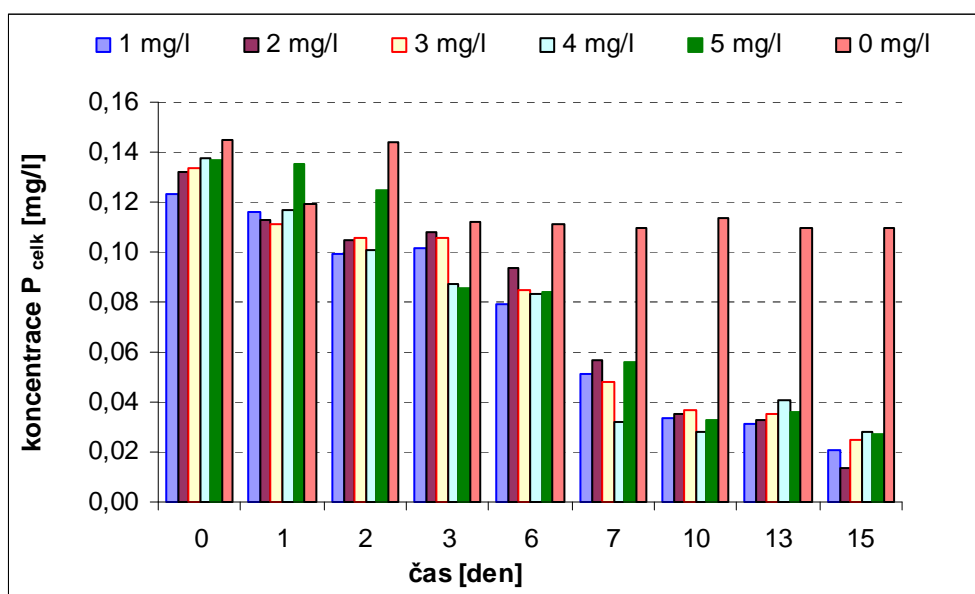
Koagulant chitosan byl rovněž použit k odstranění fosforu. Pro objasnění této problematiky byly založeny celkem 4 experimenty, které jsou dále posuzovány odděleně. Veškeré pokusy byly prováděny na modelové vodě.

Experiment č.1

Tab. 19 Základní parametry modelové vody

Parametr	P_{celk} [mg.l ⁻¹]	$KNK_{4,5}$ [mmol.l ⁻¹]	pH	Teplota [°C]	A_{254} [1 cm]	$CHSK_{Mn}$ [mg.l ⁻¹]	Vodivost [mS.m ⁻¹]
Modelová voda	0,15	0,4	7,34	23	0,136	3,5	23,2

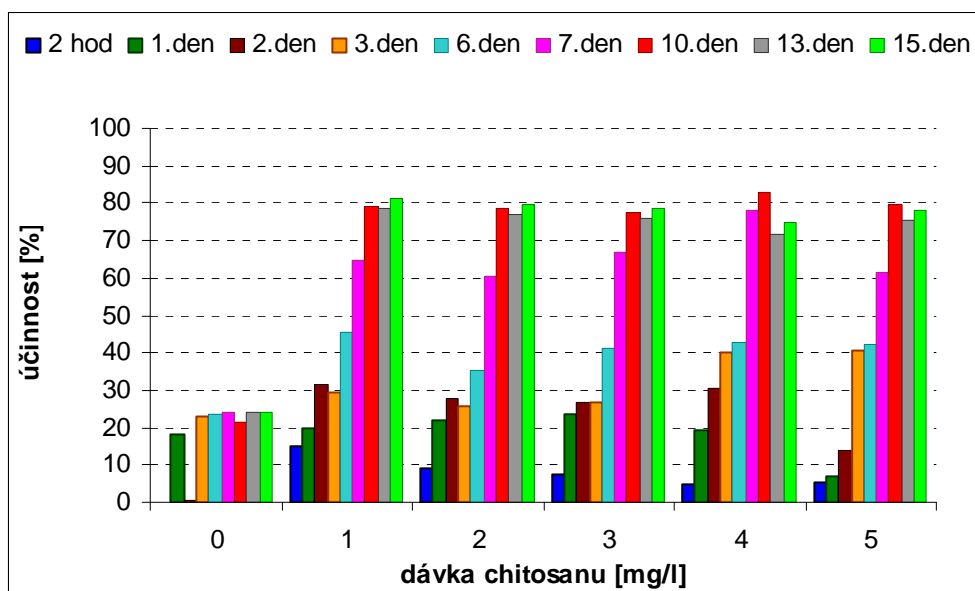
V tabulce 19 jsou uvedeny základní parametry modelové vody. Získané výsledky jsou pro názornost opět zpracovány graficky. Na obrázku 71 jsou uvedeny výsledky experimentů pro zvolené dávky chitosanu 0 až 5 mg.l⁻¹, které jsou vyjádřeny jako závislost doby agregace na celkové koncentraci fosforu pro zvolené dávky chitosanu. Příslušné parametry byly stanoveny v časovém intervalu od 2 hod po 15 dní.



Obr. 71 Závislost doby agregace na koncentraci celkového fosforu pro odstupňované dávky chitosanu

V rámci tohoto pokusu byla také posuzována účinnost odstranění celkového fosforu, a to v závislosti na různé dávce chitosanu; odlišná byla také doba sedimentace (viz obr. 72). Posoudíme-li hodnoty prezentované na obrázcích 71 a 72 je zřejmé, že 2 hodiny jsou stále krátká doba pro odstranění většího množství fosforu. Bylo však prokázáno, že již po jednom dni došlo ke zřetelnému poklesu koncentrace celkového fosforu, a to již při dávce chitosanu 1 mg. l⁻¹. Účinnost odstranění celkového fosforu se v tomto případě pohybovala kolem 20 %.

Po dvou a třech dnech již bylo dosahováno účinnosti 30 - 40 %, a to již při dávkách chitosanu od 1 mg.l⁻¹. S prodlužováním doby sedimentace docházelo k dalšímu zvyšování účinnosti; po šesti dnech došlo již ke 40% odstranění celkového fosforu při všech použitých dávkách, po 7 dnech byla účinnost téměř shodná u všech dávek; při dávce 4 mg.l⁻¹ roztoku chitosanu byla účinnost nejvyšší, a to téměř 80 %. Od desátého dne bylo dosahováno 80% účinnosti již od dávky 1 mg.l⁻¹ roztoku chitosanu.



Obr. 72 Účinnost odstranění celkového fosforu chitosanem po různém časovém intervalu

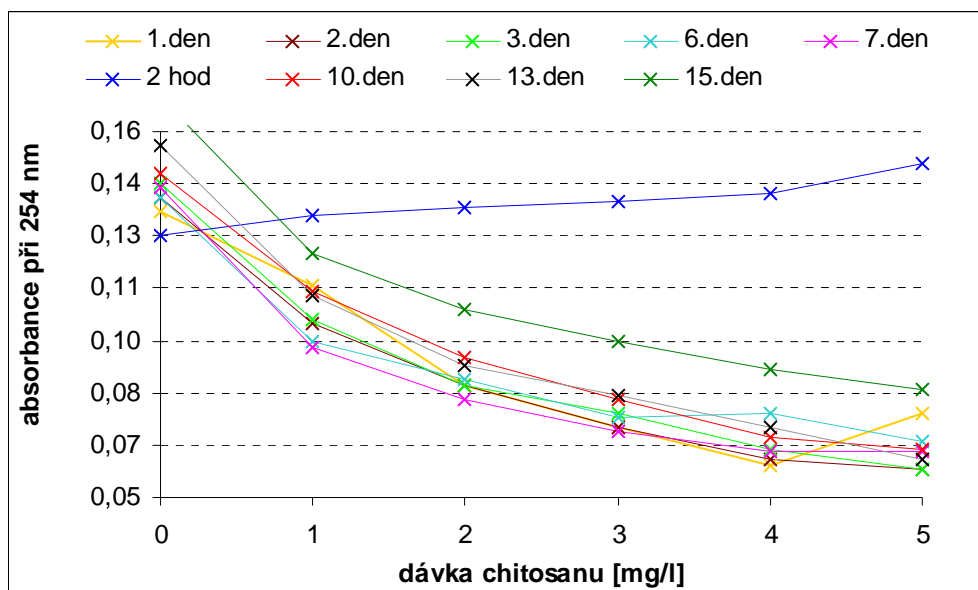
Účinnost odstranění celkového fosforu pomocí koagulantu chitosanu je shrnuta v tabulce 20. Hodnoty pH se v rámci prováděného experimentu 1 pohybovaly v rozmezí 7,3 – 7,7; s rostoucí dobou experimentu se mírně zvyšovaly. Nejnižší pH bylo zjištěno po 3 hodinách provádění experimentu, kdy ještě nebyla zcela ustálena uhličitanová rovnováha. Kromě toho je z obrázků patrné, že i při nulové dávce chitosanu dochází k poklesu koncentrace celkového fosforu asi o 20 %.

Tab. 20 Účinnost odstranění celkového fosforu pro dávky chitosanu 0 – 5 mg.l⁻¹ po různém časovém intervalu

Dchit	Účinnost odstranění [%]								
[mg.l ⁻¹]	2 hod	1.den	2.den	3.den	6.den	7.den	10.den	13.den	15.den
0	0	18	19	23	23	24	21	24	24
1	15	20	32	30	46	65	79	79	81
2	8	22	28	26	35	61	79	77	80
3	8	23	27	27	41	67	77	76	79
4	5	19	30	40	43	78	83	72	75
5	6	7	14	41	42	61	80	75	78

Současně s koncentrací celkového fosforu a hodnotou pH byla sledována i hodnota absorbance při 254 nm v neodstředěném vzorku. Bylo zjištěno, že již od dávky 1 mg.l⁻¹ docházelo k poklesu absorbance (modelová vody 0,15) na hodnoty v rozmezí 0,09 – 0,10 (obr. 73). Nejnižších hodnot absorbance, a to 0,05 – 0,06, bylo dosahováno po 2 a 3 dnech při dávce roztoku chitosanu 4 - 5 mg.l⁻¹. Po 6 dnech provádění experimentu však docházelo k tvorbě zákalu z vzniklých vloček a další měření by bylo pravděpodobně zkreslené.

Lze se proto domnívat, že s odstraněním fosforu dochází současně i k odstranění látek organického původu, konkrétně huminových látek.



Obr. 73 Závislost absorbance 254 nm na dávce chitosanu po různém časovém intervalu

Nutno však upozornit na to, že k poklesu obsahu fosforu nedocházelo okamžitě, ale až po určité době. Bylo prokázáno, že 30% účinnosti odstranění lze dosáhnout po dvou dnech již při dávce 1 mg.l⁻¹. Po 7 dnech bylo dosahováno účinnosti až 80 %.

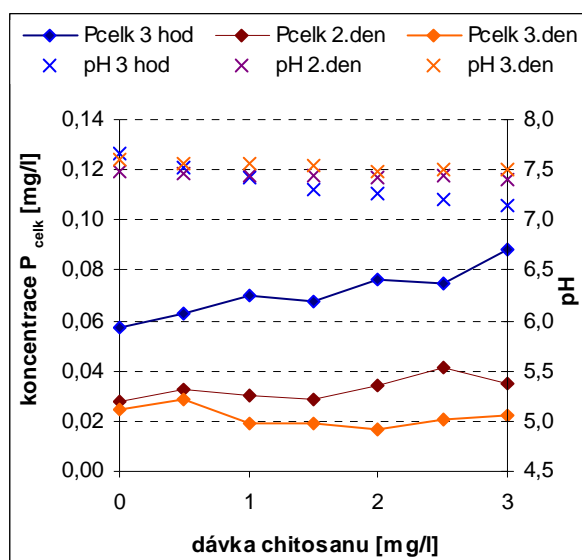
Pro komplexnost posouzení byly stanoveny i hodnoty CHSK_{Mn}, u kterých docházelo k poklesu asi o 45 %. Na základě provedených experimentů lze proto konstatovat, že aplikace chitosanu výrazně neovlivňuje hodnotu pH, naopak má pozitivní vliv na pokles organických látek obsažených ve vodě.

Experiment č.2

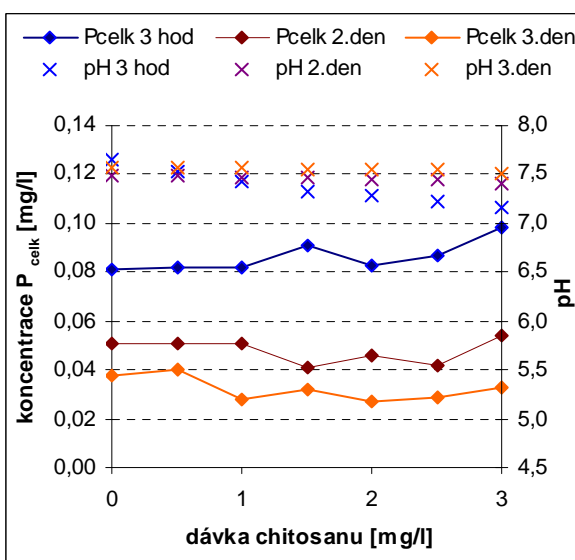
Tab. 21 Základní parametry modelové vody

Parametr	P _{celk} [mg.l ⁻¹]	KNK _{4,5} [mmol.l ⁻¹]	pH	Teplota [°C]	A ₂₅₄ [1 cm]	CHSK _{Mn} [mg.l ⁻¹]	Vodivost [mS.m ⁻¹]
Modelová voda	0,09	0,4	6,4	23	0,148	4,0	22,8

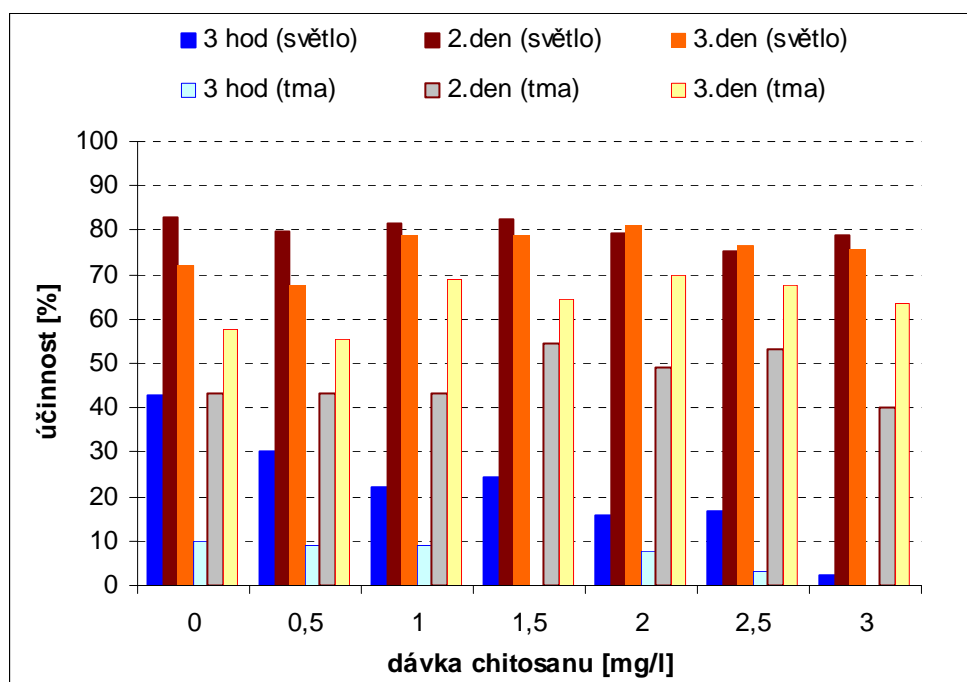
Základní parametry modelové vody použité v experimentu 2 jsou uvedeny v tabulce 21. V tomto případě byly zvolené dávky chitosanu v rozmezí od 0 do 3 mg.l⁻¹. V tomto případě bylo hodnoceno, zda získáme odlišné výsledky, pokud bude experiment prováděn na světle a ve tmě. Grafické zhodnocení výsledků tohoto experimentu je prezentováno na obrázcích 74 a 75. Kromě závislosti koncentrace celkového fosforu na dávce chitosanu byla i v tomto případě sledovaná hodnota pH. Příslušné parametry byly stanoveny po 3 hodinách, dále po dvou a třech dnech. Z výsledků je patrné, že byly prokázány menší rozdíly v závislosti koncentrace celkového fosforu a hodnoty pH na dávce chitosanu, pokud byl experiment prováděn na světle a ve tmě. Pomocí následujícího obrázku 76 bylo provedeno posouzení účinnosti odstranění celkového fosforu na dávce chitosanu pro různou dobu sedimentace, pokud byl pokus prováděn na světle a ve tmě.



Obr. 74 Závislost celkového fosforu a pH na dávce chitosanu po různém časovém intervalu na světle



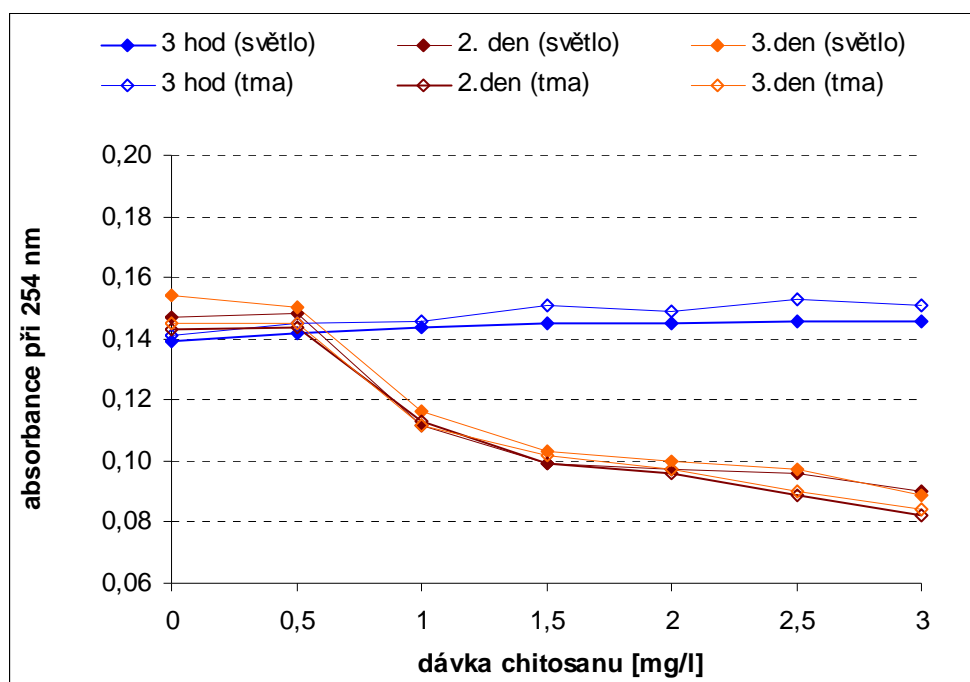
Obr. 75 Závislost celkového fosforu a pH na dávce chitosanu po různém časovém intervalu ve tmě



Obr. 76 Účinnost odstranění celkového fosforu chitosanem po různém časovém intervalu

Z výsledků prezentovaných na obrázcích 74-76 vyplývá, že pokles koncentrace fosforu závisí rovněž na světelných podmínkách. V rámci našeho prováděného experimentu bylo zjištěno, že již po třech hodinách byla účinnost odstranění fosforu výrazně vyšší u experimentu probíhajícího na světle. Je zřejmé, že i při nulové dávce chitosanu dochází k poklesu koncentrace celkového fosforu. Tento pokles může být způsoben tvorbou komplexů s huminovými látkami, které nepodlehly oxidaci peroxodisíranem. Použité množství peroxodisíranu se pravděpodobně spotřebovalo na oxidaci organických látek a nestačilo na oxidaci sloučenin s organicky vázaným fosforem. Dále mohlo docházet také k ulpívání na stěnách kádinky. Od dávky 1 mg.l^{-1} byl pokles obsahu celkového fosforu výraznější, účinnost i ve tmě dosahovala až 70 %.

Rovněž bylo prokázáno, že naměřené hodnoty pH se v rozmezí 7,2 – 7,8 s rostoucí dobou experimentu mírně zvyšovaly. Nejnižší pH bylo zjištěno po 3 hodinách agregace, kdy ještě nebyla ustálena uhličitanová rovnováha. Současně klesala absorbance (modelová voda 0,15) na hodnoty kolem 0,11, a to již při dávce 1 mg.l^{-1} , jak je patrné z obrázku 77. Nejnižších hodnot (kolem 0,08) bylo dosahováno při dávce roztoku chitosanu 3 mg.l^{-1} po 2 dnech sedimentace, což odpovídá také hodnotě $\text{CHSK}_{\text{Mn}} 2,1 \text{ mg.l}^{-1}$.



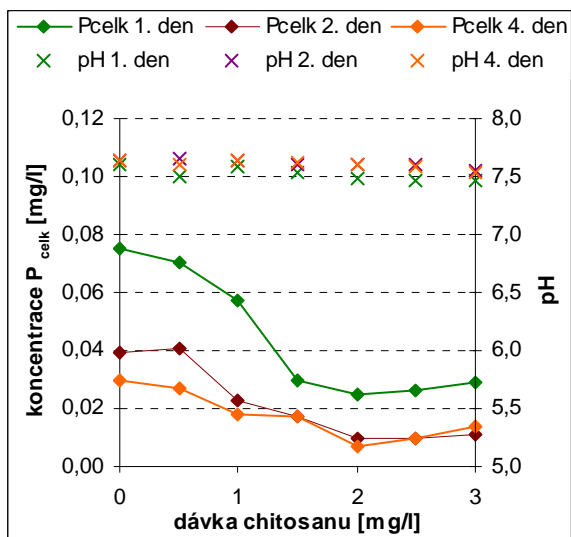
Obr. 77 Závislost absorbance 254 nm na dávce chitosanu po různém časovém intervalu

Experiment č. 3

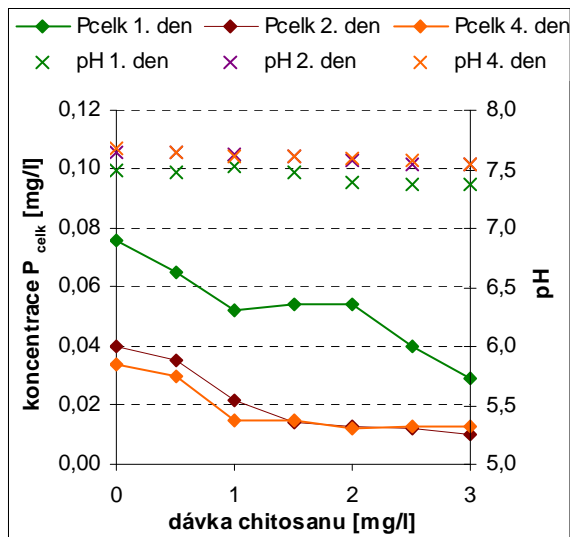
Tab. 22 Základní parametry modelové vody

Parametr	P_{celk} [mg.l ⁻¹]	$KNK_{4,5}$ [mmol.l ⁻¹]	pH	Teplota [°C]	A_{254} [1 cm]	$CHSK_{Mn}$ [mg.l ⁻¹]	Vodivost [mS.m ⁻¹]
Modelová voda	0,15	0,35	6,0	23	0,146	3,7	25,1

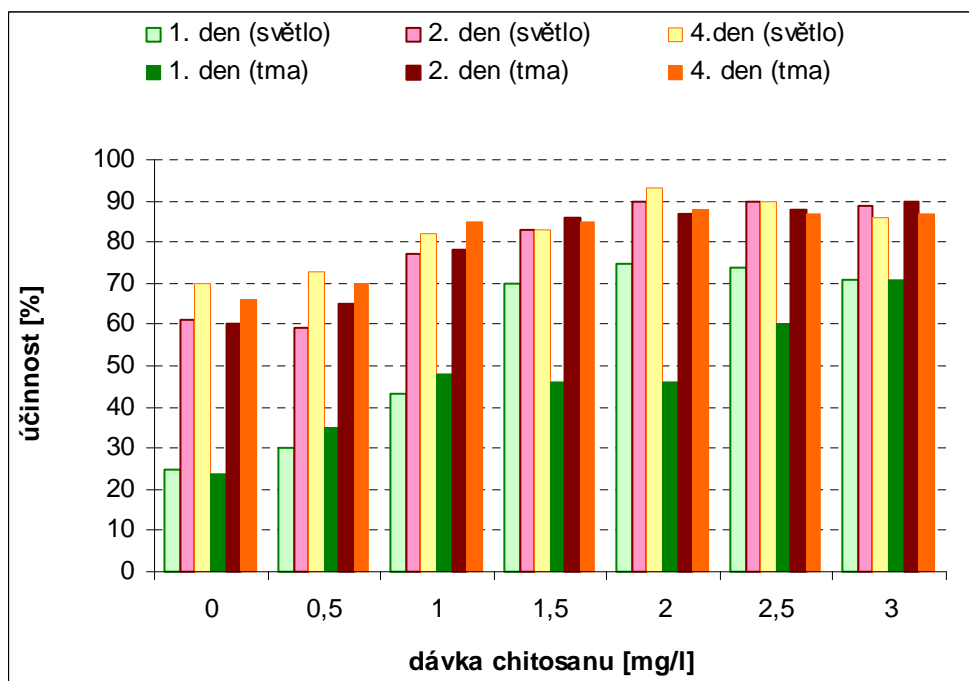
Experiment č. 3 byl zaměřen na ověření výsledků získaných v rámci předchozího pokusu, tj. posouzení vlivu světelných podmínek na odstranění fosforu chitosanem. Na následujících obrázcích 78 a 79 jsou uvedeny výsledky experimentů pro stejně zvolené dávky chitosanu v rozmezí od 0 do 3 mg.l⁻¹, které jsou vyjádřeny jako závislost účinnosti odstranění celkového fosforu na dávce chitosanu po různé době sedimentace, pokud byl pokus prováděn na světle (obr. 78) a ve tmě (obr. 79). Příslušné parametry byly stanoveny po jednom, dvou a třech dnech.



Obr. 78 Závislost celkového fosforu a pH na dávce chitosanu po různém časovém intervalu na světle



Obr. 79 Závislost celkového fosforu a pH na dávce chitosanu po různém časovém intervalu ve tmě

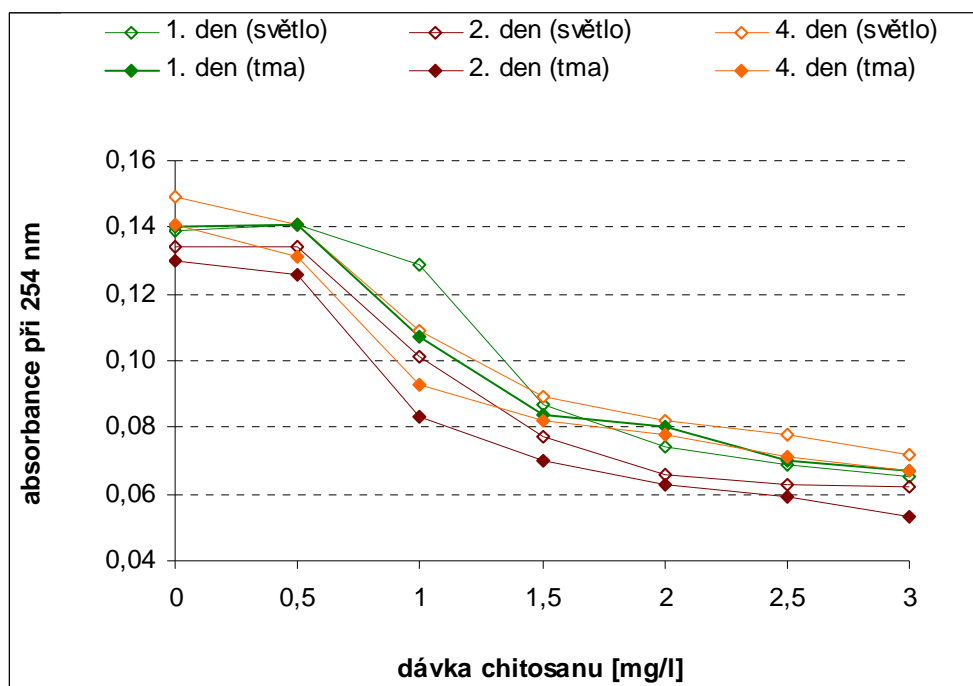


Obr. 80 Účinnost odstranění celkového fosforu chitosanem po různém časovém intervalu

Komplexně lze účinnost chitosanu při odstranění celkového fosforu posoudit pomocí obrázku 80. Z obrázků souvisejících s tímto experimentem (obr. 78-80) vyplývá, že vliv světla na pokles koncentrace fosforu je nepatrný; znamená to, že vyšší účinnosti bylo dosaženo na světle.

I v tomto experimentu se rovněž potvrdil úbytek fosforu při nulové dávce chitosanu a také vyšší účinnost odstranění při dávce 1 mg.l^{-1} , která dosahovala až 80 %. Další nárůst účinnosti není tak výrazný, asi 10 % při dávce 3 mg.l^{-1} .

Sledované hodnoty pH se pohybovaly v rozmezí 7,0 – 7,7 a rovněž se zvyšovaly s rostoucí dobou experimentu a nepatrně se snižovaly se zvyšující se dávkou chitosanu.



Obr. 81 Závislost absorbance 254 nm na dávce chitosanu po různém časovém intervalu

Sledovaná hodnota absorbance měřená při 254 nm v neodstředěném vzorku je graficky znázorněna na obrázku 81; bylo prokázáno, že od dávky 1 mg.l^{-1} již docházelo k výraznému poklesu absorbance (modelová voda 0,15), a to až na hodnoty kolem 0,09. Nejnížší hodnoty (kolem 0,06) byly opět zjištěny při dávce chitosanu 3 mg.l^{-1} , po 2 dnech sedimentace, což rovněž odpovídá hodnotě CHSK_{Mn} $1,5 \text{ mg.l}^{-1}$.

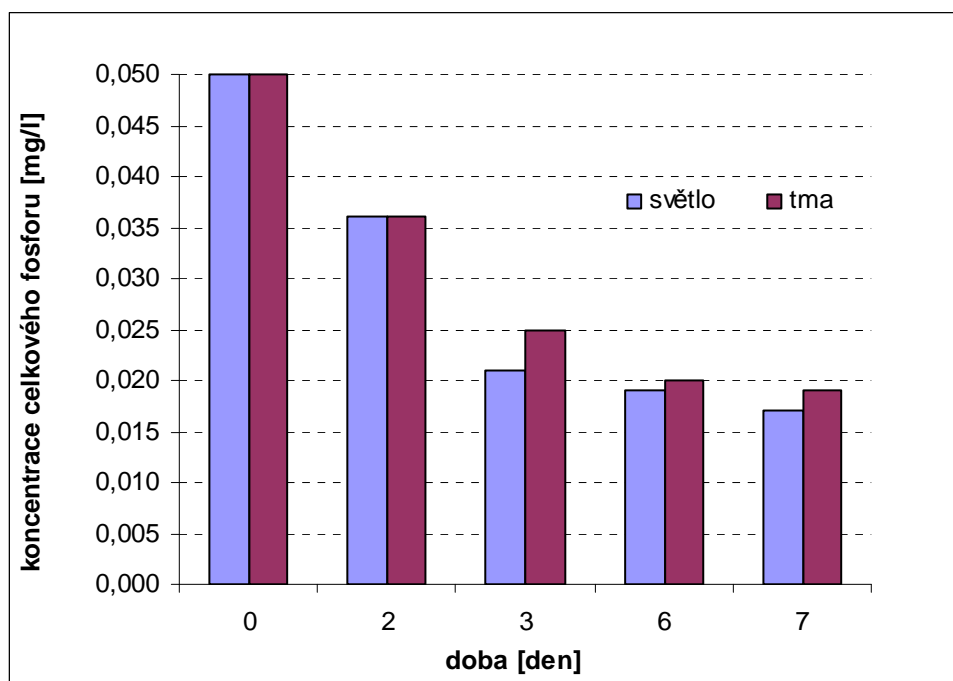
Experiment č.4

Tab. 23 Základní parametry modelové vody

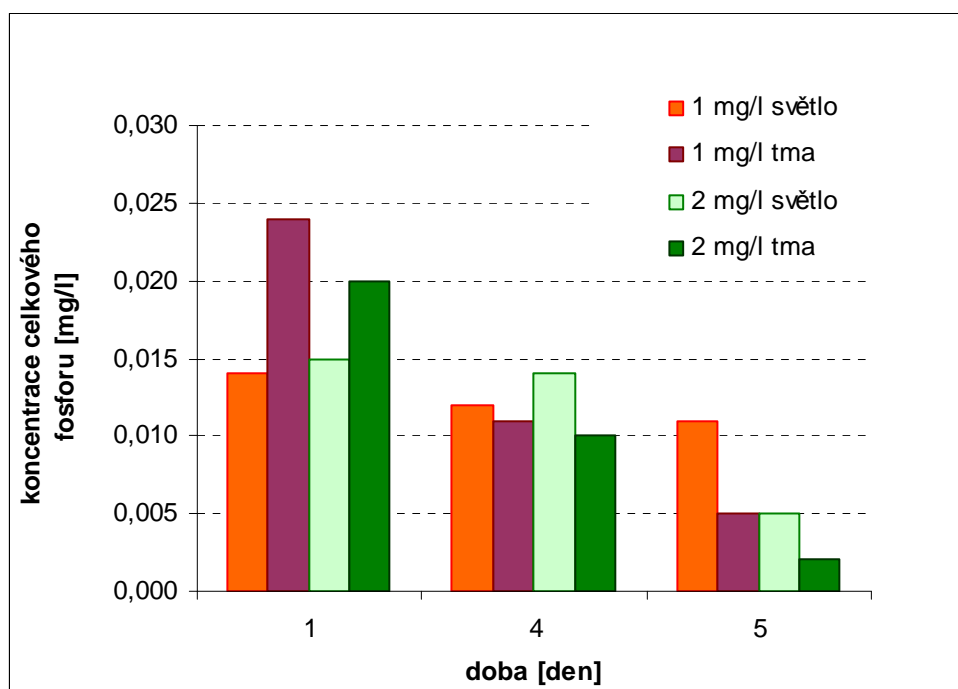
Parametr	P_{celk} [mg.l^{-1}]	$\text{KNK}_{4,5}$ [mmol.l^{-1}]	pH	Teplota [$^{\circ}\text{C}$]	A_{254} [1 cm]	CHSK_{Mn} [mg.l^{-1}]	Vodivost [mS.m^{-1}]
Modelová voda	0,05	0,35	7,38	23	0,131	3,5	22,8

Poslední experiment byl založen za účelem zhodnocení úbytku fosforu ze vzorků vod při nulové dávce chitosanu. Základní parametry modelové vody jsou prezentovány v tabulce 23. Na obrázku 82 je vyjádřena závislost koncentrace celkového fosforu na době experimentu při nulové dávce chitosanu, prováděném na světle a ve tmě.

Příslušné parametry byly stanoveny po dvou, třech, šesti a sedmi dnech experimentu. Na následujícím obrázku 83 je graficky vyjádřen úbytek celkového fosforu na různé době sedimentace při dávce 1 a 2 mg.l⁻¹ chitosanu; experiment byl rovněž prováděn na světle a ve tmě. Na základě graficky znázorněných lze konstatovat, že při nulové dávce chitosanu dochází k poklesu fosforu asi o 30 % již druhý den experimentu; k největšímu poklesu koncentrace fosforu došlo sedmý den na světle, a to asi o 65 %. Kromě toho bylo zjištěno, že dávka chitosanu 1 a 2 mg.l⁻¹ způsobila další pokles obsahu fosforu. V průběhu pěti dní se úbytek fosforu pohyboval mezi 70-80 % s dávkou 1 mg.l⁻¹, při dávce 2 mg.l⁻¹ poklesla pátý den koncentrace až na 90 % počáteční hodnoty (z 0,05 mg.l⁻¹ na 0,005 mg.l⁻¹).



Obr. 82 Závislost koncentrace celkového fosforu na době experimentu při nulové dávce chitosanu



Obr. 83 Závislost koncentrace celkového fosforu na době experimentu při dávce chitosanu 1 a 2 mg l⁻¹

Komplexní přehledné posouzení tohoto experimentu je prezentováno v tabulce 24. Na podkladě zde uvedených hodnot lze říci, že nejvhodnější aplikovaná dávka chitosanu je 2 mg l⁻¹; při ní dochází k největšímu poklesu odstranění celkového fosforu, a to k 70% účinnosti na světle a 55% účinnosti ve tmě. Jak je zřejmé, vyšší účinnosti bylo vždy dosahováno na světle, v tomto případě cca o 15 % více, než ve tmě.

Tab. 24 Shrnutí experimentů

experiment	Dávka chitosanu [mg.l ⁻¹]		Doba [den]		Účinnost [%]	
	světlo	tma	světlo	tma	světlo	tma
1	1,5	2,0	2	3	80	75
2	3,0	2,0	2 i 3	3	85	80

Z experimentu č.4 zaměřeného na potvrzení úbytku fosforu při nulové dávce chitosanu na světle i ve tmě však také vyplývá, že i ve tmě dochází k rozvoji primárních producentů spotřebovávajících fosfor. Lze se domnívat, že pravděpodobně dochází k tvorbě komplexů s huminovými látkami, které nepodléhají syntéze s peroxodisíranem. Jak již bylo řečeno, použité množství peroxodisíranu se pravděpodobně spotřebovává na oxidaci organických látek a nestačí na oxidaci sloučenin s organicky vázaným fosforem. Při nulové dávce chitosanu dochází již druhý den pokusu k poklesu fosforu asi o 30 % na světle i ve tmě, sedmý den na světle až o 65 %.

Výsledky experimentů vedou k závěru, že vhodnější metodou převedení organicky vázaného fosforu na orthofosforečnanovou formu může být např. mineralizace kyselinou dusičnou a chloristou, případně termický nebo mikrovlnný rozklad.

Z tabulky 25, ve které jsou shrnuty stanovené parametry A_{254} a $CHSK_{Mn}$ je patrné, že k většímu poklesu hodnot docházelo ve tmě, a to o 35 % při dávce chitosanu 1 mg.l^{-1} a o 60 % při dávce 3 mg.l^{-1} . Na světle bylo odstranění organických látek 25 % při dávce 1 mg.l^{-1} a 45 % při dávce 3 mg.l^{-1} . Aplikace chitosanu má pozitivní vliv na pokles organických látek obsažených ve vodě. Použití chitosanu výrazně neovlivní ani hodnotu pH.

Tab. 25 Shrnutí hodnot A_{254} a $CHSK_{Mn}$

Experiment	Modelová voda		Dávka chitosanu [mg.l ⁻¹]	$CHSK_{Mn}$ [mg.l ⁻¹]		A_{254}	
	$CHSK_{Mn}$ [mg.l ⁻¹]	A_{254}		světlo	tma	světlo	tma
1	4,0	0,148	1	3,0	2,9	0,113	0,112
			3	2,3	2,1	0,090	0,082
2	3,7	0,146	1	2,4	2,1	0,092	0,081
			3	1,5	1,4	0,059	0,054

4.3 Adsorpce organických látek na aktivním uhlí

4.3.1 Přístroje a zařízení

- pHmetr inoLab, Level 2
- spektrometr Helios Gamma Thermo, Spectronics, Velká Británie
- magnetická míchačka LAVAT

4.3.2 Chemikálie

- Úprava pH 0,1 mol.l⁻¹ HCl (Lachema a.s., Neratovice)
- Granulované aktivní uhlí Norit SA Super

4.3.3 Příprava modelové vody

Pro experimentální práci byla používána modelová voda připravovaná ředěním vody odebrané z rašeliniště u obce Radostín, vodovodní a destilovanou vodou tak, aby bylo v příslušné sérii pokusů zaručeno konstantní složení vody.

Tab. 26 Základní parametry modelové vody

pH	A ₂₅₄ (1 cm)	A ₃₈₇ (5 cm)
5,9	0,14	0,12

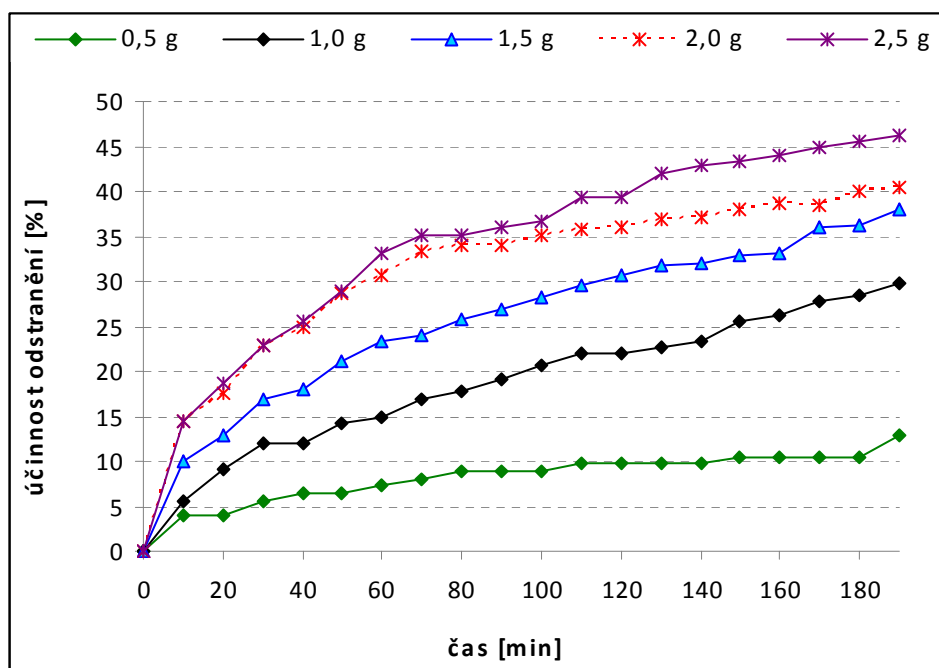
A₂₅₄ – absorbance při 254 nm; A₃₈₇ – absorbance při 387 nm

4.3.4 Postup pokusu

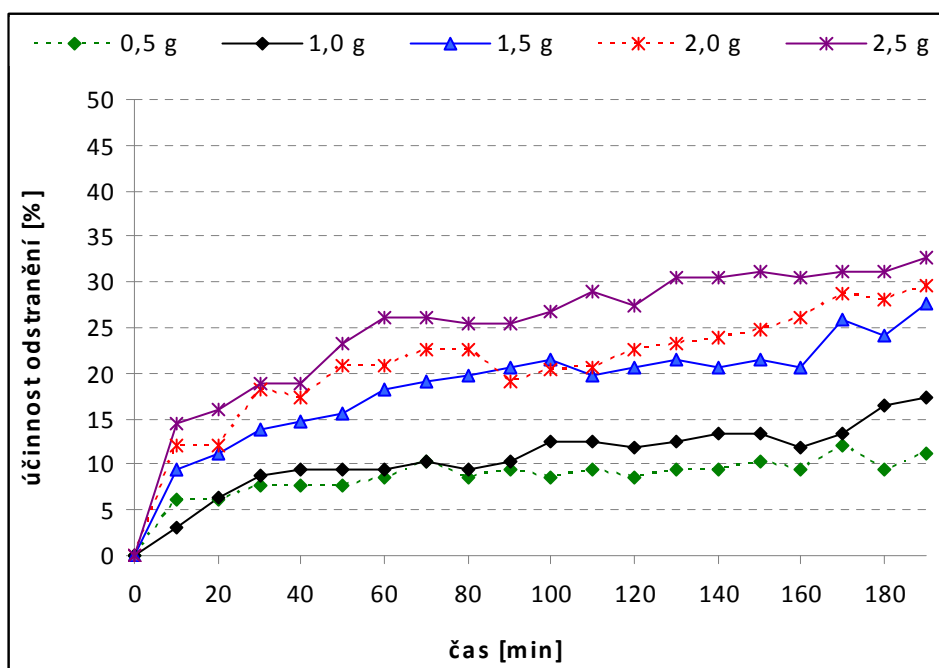
Sorpční pokusy měli simulovat odstranění organických látek adsorpcí na zvoleném typu aktivního uhlí. Do připravené modelové vody bylo aplikováno odstupňované množství granulovaného aktivního uhlí (GAU). Následovalo pomalé míchání po dobu 190 minut s pravidelným odběrem vzorku po deseti minutovém intervalu. U odebraných vzorků byla změřena hodnota pH a absorbance při 254 a 387 nm, z kterých byla posuzována účinnost odstranění organických a huminových látek.

4.3.5 Výsledky a diskuse

Účinnost odstranění organických látek sorpcí na GAU je znázorněna na obr. 84, z kterého je patrná rostoucí účinnost odstranění se zvyšující se dávkou GAU a dobou sorpce. Maximálního odstranění asi 45 % bylo dosaženo při dávce 2,5 g GAU a době sorpce 190 min. Podobného průběhu sorpce, jen s nižší účinností, bylo dosaženo při odstranění huminových látek, obr. 85.



Obr. 84 Závislost účinnosti odstranění organických látek na době sorpce pro zvolené dávky GAU



Obr. 85 Závislost účinnosti odstranění huminových látek na době sorpce pro zvolené dávky GAU

ZÁVĚR

V rámci předložené disertační práce bylo hodnoceno odstranění vybraných složek z vodního prostředí pomocí procesu koagulace. Eliminované složky byly rozděleny do tří oblastí, a to: humnové látky, rezidua léčiv a zákal. V rámci doplňujících experimentů bylo provedeno především mikrobiologické vyšetření vody a odstranění fosforu z vody pomocí chitosan. Na podkladě získaných výsledků byly vysloveny následující závěry:

1. Huminové látky

- Pro připravenou modelovou vodu byly stanoveny optimální dávky anorganických koagulantů (30 mg.l^{-1}) a chitosanu (4 mg.l^{-1}).
- Účinnost koagulace chitosanem je srovnatelná s koagulací prováděnou pomocí síranu železitého a hlinitého a pohybuje se okolo 80 – 85 %.
- Bylo prokázáno, že při optimálních dávkách chitosanu od 3 mg.l^{-1} do 6 mg.l^{-1} byla optimální hodnota pH v rozmezí 4,5 – 7,5. Se síranem hlinitým a síranem železitým nelze v tomto rozsahu pH koagulaci efektivně provádět. Nevýhodou anorganických koagulantů je proto malé rozmezí pH pro průběh efektivní koagulace, dále možné sekundární znečištění kalu a vysoké finanční náklady na nakládání s těmito kaly.
- Použití síranu železitého vedlo k výraznému snížení pH na hodnotu 5,0 při optimální dávce; při použití síranu hlinitého kleslo pH na hodnotu 5,5; po aplikaci chitosanu se hodnota změnila jen nepatrně, a to na 6,2.
- Zvolené parametry byly zjišťovány po 10 a 40 minutách agregace. Při době agregace 40 minut poskytují všechny provedené koagulační testy lepší výsledky; takto byl potvrzen předpoklad, že při delší době agregace je vesměs dosahováno lepších výsledků.
- Aplikací společného koagulantu, tj. dávek 2 mg.l^{-1} chitosanu a 18 mg.l^{-1} síranu železitého bylo dosaženo 90% účinnosti koagulace.
- Při sledování vlivu alkalit byla prokázána dobrá koagulační účinnost chitosanu v širším rozsahu pH. Od hodnoty $\text{KNK}_{4,5} 0,15$ do $1,2 \text{ mmol.l}^{-1}$ bylo odstraněno cca 80 % huminových látek. S rostoucí hodnotou alkality se úměrně zvětšovala optimální dávka chitosanu, hodnoty absorbancí se nepatrně zvětšovaly do $\text{KNK}_{4,5} 1,1 \text{ mmol.l}^{-1}$; s dále rostoucí alkalitou byly absorbance podstatně vyšší.

- Se vzrůstající mineralizací klesala optimální dávka chitosanu, a to od 5 do 2 mg.l^{-1} . Účinnost koagulace vody byla okolo 70 %. Kromě vody s velmi nízkou mineralizací je patrné také snížení absorbance, a to již od dávky 2,5 mg.l^{-1} . Hodnota pH v optimu koagulace se v průběhu jednotlivých testů neměnila a pohybovala se v rozmezí pH od 6,59 do 6,71.

2. Rezidua léčiv

- Při odstranění tetracyklinu ze vzorků modelových vod byla účinnost koagulace síranem železitým téměř 80%, a to již při dávce 20 mg.l^{-1} . Nejnižších hodnot absorbancí bylo dosaženo při dávkě 30 mg.l^{-1} , s téměř 100% účinností.
- Dále bylo zjištěno, že koagulace chitosanem byla účinná od dávky 2 mg.l^{-1} z 45%, při vyšší dávce, tj. 3 mg.l^{-1} , došlo k nárůstu účinnosti na 70 %, a to při době agregace 45 minut. S dalším navýšením dávky účinnost koagulace rapidně klesala.
- Výsledky koagulace síranem železitým stanovené kapalinovou chromatografií se shodují s měřením absorbancí spektrofotometricky. Bylo prokázáno, že s nižším obsahem tetracyklinu v modelové vodě roste účinnost koagulace. V modelové vodě s množstvím tetracyklinu 0,1 mg.l^{-1} došlo k jeho 100% odstranění, a to při dávce 20 mg.l^{-1} síranu železitého. Koagulací modelové vody s obsahem tetracyklinu 0,5 mg.l^{-1} byla při dávce 10 mg.l^{-1} síranu železitého účinnost jeho odstranění téměř 50 %, s další dávkou koagulantu 20 mg.l^{-1} byla účinnost odstranění téměř 80 %, s dávkou koagulantu 30 mg.l^{-1} 95 %.
- Naopak koagulace chitosanem nebyla při zvolených podmínkách koagulace účinná a je nezbytné hledat pro aplikaci chitosanu vhodnější podmínky. Docházelo převážně k odstranění huminových látek; koncentrace tetracyklinu se téměř nezměnila, jeho odstranění bylo nepatrné. Výsledky stanovené kapalinovou chromatografií se v tomto případě neshodují s měřením absorbancí spektrofotometricky. Obě použité metody stanovení nejsou zcela zastupitelné.
- Pro dokreslení získaných výsledků byla provedena sorpce tetracyklinu na práškové aktivní uhlí s téměř 100% účinností jeho odstranění již při dávce 0,1 g.

3. Zákal

- Optimální dávky chitosanu jsou u počátečního zákalu do 50 NTU 2 mg.l^{-1} , u vyšších hodnot zákalu se dávka chitosanu zvyšuje. Při počátečním zákalu 200 NTU je optimální dávka 3 mg.l^{-1} . Zbytkové hodnoty zákalu se pro tyto optimální dávky chitosanu pohybují pod hodnotou 2,5 NTU.
- Dávka 3 mg.l^{-1} chitosanu byla pro nižší hodnoty zákalu modelové vody příliš vysoká. Více než 80% účinnost odstranění zákalu byla prokázána pouze u vyšších hodnot počátečního zákalu (75 a 95 NTU); u nižších hodnot zákalu (10 a 20 NTU) bylo dosaženo pouze necelých 40 % odstranění.
- Účinnost koagulace modelové vody o hodnotě pH 6,5 a zákalu 10 NTU byla již při nejnižší aplikované dávce $0,1 \text{ mg.l}^{-1}$ chitosanu přes 60 %, a to po 10 minutách sedimentace. Optimální dávka koagulace byla $0,75 \text{ mg.l}^{-1}$ s 80 % účinností po 30 minutách sedimentace. Při vyšších hodnotách zákalu byla účinnost koagulace téměř 100 % při pH 6,5.
- Vliv pH na koagulaci modelové vody o hodnotě zákalu 10 NTU byl výraznější pouze u pH 8, a to při nižších dávkách chitosanu; účinnost odstranění zákalu při tomto pH byla okolo 50 %. I při vyšších hodnotách zákalu byl patrný vliv pH 8, kdy bylo dosaženo nižších účinností.
- Za stejných podmínek byl jako koagulant použit síran železitý, při jeho nejnižší aplikované dávce $0,3 \text{ mg.l}^{-1}$ a pH 4 bylo dosaženo nulové účinnosti, naopak při téže dávce a pH 6,5 již 70% účinnosti; při pH 8 byla účinnost odstranění zákalu pouze 40% (po 30 min sedimentace).
- Optimální dávky síranu železitého byly $4,2 \text{ mg.l}^{-1}$ při pH 4 (účinnost 70 %), $0,6 \text{ mg.l}^{-1}$ při pH 6,5 (75 %) a $1,8 \text{ mg.l}^{-1}$ při pH 8 (72 %). Rozdíl účinnosti mezi 10 a 30 minutami sedimentace činil 5 až 10 %.
- S úměrně rostoucí dávkou síranu železitého bylo dosahováno podobných výsledků i při odstranění vyšších hodnot zákalu.
- Použitím $1,5 \text{ mg.l}^{-1}$ chitosanu a $0,6 \text{ mg.l}^{-1}$ síranu železitého bylo dosaženo téměř 100% účinnosti, s rostoucí dávkou chitosanu nepatrně vzrůstala i účinnost odstranění zákalu.

4. Doplňující experimenty

Mikrobiologický rozbor

- V rámci prováděného experimentu se rokávalo, že výrazné odstranění všech sledovaných mikroorganismů, což potvrzuje správnou funkci čistírny odpadních vod situované v areálu VFU Brno. Na základě těchto získaných hodnot ovšem nelze prokázat ani vyvrátit teorii o rezistenci mikroorganismů vůči vybraným druhům léčiv. K ověření této teorie byl proveden pokus, v rámci kterého byl přídatkem léčiva aplikován do reálného vzorku odpadní vody.
- Lze konstatovat, že v případě zvýšeného množství přítomných léčiv se výrazně změnil počet mikroorganismů pouze při stanovení psychrofilních a mezofilních mikroorganismů; při stanovení koliformních mikroorganismů a G- bakterií dojde pouze k mírnému poklesu počtu kolonií. Naproti tomu, u *E. coli*, a *Clostridia perfringens* nedochází téměř k žádné změně v počtu kolonií.

Fosfor

- V rámci experimentu bylo zjištěno, že již po třech hodinách byla účinnost odstranění fosforu výrazně vyšší u experimentu probíhajícího na světle. Je zřejmé, že i při nulové dávce chitosanu dochází k poklesu koncentrace celkového fosforu. Lze se domnívat, že použité množství peroxodisíranu se pravděpodobně spotřebovalo na oxidaci organických látek a nestačilo na oxidaci sloučenin s organicky vázaným fosforem. Od dávky 1 mg.l⁻¹ byl pokles obsahu celkového fosforu výraznější, účinnost i ve tmě dosahovala 70 %.
- Na základě provedeného experimentu lze konstatovat, že vhodnější metodou převedení organicky vázaného fosforu na orthofosforečnanovou formu může být např. mineralizace kyselinou dusičnou a chloristou, případně termický nebo mikrovlnný rozklad.

SEZNAM POUŽITÝCH LITERÁRNÍCH ZDROJŮ

- [1] Pitter, P.: *Hydrochemie*. 3.vyd. Praha: VŠCHT, 1999. 568 s. ISBN 80-7080-340-1.
- [2] Malý, J., Malá J.: *Chemie a technologie vody*. 1 vyd. Brno: NOEL, 2000. 200 s. ISBN 80-86020-13-4.
- [3] *Vyhláška MZ č. 252/2004 Sb.*, kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody. *Sbírka zákonů 2004, částka 82 (2004)*.
- [4] Žáček, L.: *Chemické a technologické procesy úpravy vod*. 1.vyd. Brno: NOEL, 2000. 239 s. ISBN 80-86020-22-2.
- [5] Stevenson, F. J., Butler, J. H. A.: Chemistry of humic acid and related substances, in G. Eglinton and M. T. J. Murphy (Eds.), *Organic Geochemistry*, Springer – Verlag, New York. 1969. pp. 534-557.
- [6] Baalousha, M., Motelica-Heino, M., Coustumer, L.P.: Conformation and size of humic substances: Effect of major cation concentration and type, pH, salinity, and residence time. *Colloids and surfaces*, 2006, vol. 272, p. 48-55.
- [7] TNV 75 7536: Jakost vod. Stanovení huminových látek (HL). 02/2003.
- [8] Janoš, P.: Separation methods in the chemistry of humic substances. *Journal of Chromatography A*, 2003, vol. 983, pp. 1-18.
- [9] Janoš, P., Zatléřpálková I.: High-performance size-exclusion chromatography of humic substances on the hydroxyethyl methacrylate column, *Journal of Chromatography A*, 2007, vol. 1160, p. 160.
- [10] Janoš, P., Synek, V.: Differential pulse polarographic determination of europium in the presence of humic substances. *Talanta*, 2005, vol. 66, p. 188.
- [11] Janoš, P., Tokarová, V.: Characterization of coal-derived humic substances with the aid of low-pressure gel permeation chromatography. *Fuel*, 2002, vol. 81, pp. 1025-1031.
- [12] Jansen, S.A., Malaty, M., Nwbara, S., Jahnsen, E., Ghabbour, E., Davies, G., Varnum, J.M.: Structural modeling in humic acids. *Materials Science & Engineering C*, 1996, vol. 4, pp. 175-179.
- [13] Schulten, H.R., Leinweber, P.: Characterization of humic and soil particles by analytical pyrolysis and computer modeling. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1996, vol. 38, pp. 1-53.

- [14] Schulten, H.R., Gleixner, G.: Analytical pyrolysis of humic substances and dissolved organic matter in aquatic systems: Structure and origin. *Water Research*, 1999, vol. 33, pp. 2489-2498.
- [15] Jones, M.N., Bryan, N.D.: Colloidal properties of humic substances. *Advances in Colloid and Interface Science*, 1998, vol. 78, pp. 1-48.
- [16] Schulten, H.R., Leinweber, P.: Advances in analytical pyrolysis of soil organic matter. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1999, vol. 49, pp. 359-383.
- [17] Cozzolino, A., Conte, P., Piccolo A.: Conformational changes of humic substances induced by some hydroxy-, keto-, and sulfonic acids. *Soil Biology & Biochemistry*, 2001, vol. 33, pp. 563-583.
- [18] Cozzolino, A., Piccolo A.: Polymerization of dissolved humic substances catalyzed by peroxidase. Effects of pH and humic composition. *Organic Geochemistry*, 2002, vol. 33, pp. 281-294.
- [19] Wood, S.A.: The role of humic substances in the transport and fixation of metals of economic interest (Au, Pt, Pd, U, V). *Ore Geology Reviews*, 1996, vol. 11, pp. 1-31.
- [20] Willey, R.J., Radwan, A., Vozzella, M.E., Fataftah, A., Davies, G., Ghabbour, E.: Humic acid gel drying with supercritical carbon dioxide. *Journal of Non-crystalline Solids*, 1998, vol. 225, pp. 30-35.
- [21] Madronová, L., Kozler, J., Čežíková, J., Novák, J., Janoš, P.: Humic acids from coal of the North-Bohemia. *Reactive & Functional Polymers*, 2001, vol. 47, pp. 101-123.
- [22] Town, R.M., Powel, H.K.J.: Limitations of XAD resins for the isolation of the non-colloidal humic fraction in soil extracts and aquatic samples. *Analytica Chimica Acta*, 1993, vol.271, pp. 195-202.
- [23] Calace, N., Fiorentini, F., Petronio, B.M., Pietroletti, M.: Effects of acid rain on soil humic compounds. *Talanta*, 2001, vol.54, pp. 837-846.
- [24] Nifant'eva, T.I., Burba, P., Fedorova, O., Shkinev, V.M., Spivakov, B.Y.: Ultrafiltration and determination of Zn- and Cu- humic substances complexes stability constants. *Talanta*, 2001, vol.53, pp. 1127-1131.
- [25] Dai, X.Y., Ping, C.L., Michaelson, G.J.: Characterizing soil organic matter in Arctic tundra soils by different analytical approaches. *Organic Geochemistry*, 2002, vol. 33, pp. 407-419.

- [26] Wu, F.C., Evans, R.D., Dillon, P.J.: Fractionation and characterization of fulvic acid by immobilized metal ion affinity chromatography. *Analytica Chimica Acta*, 2002, vol.452, pp. 85-93.
- [27] Hejzlar, J., Szpakowska, B., Wershaw, R.L.: Comparison of humic substances isolated from peatbog water by sorption on DEAE-cellulose and amberlite XAD-2. *Water Research*, 1994, vol. 28, pp. 1961-1970.
- [28] Lehtonen, T., Peuravuori, J., pihlaja, K.: Degradation of TMAH treated aquatic humic matter at different temperatures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2000, vol. 55, pp. 151-160.
- [29] Shin, H.S., Monsallier, J.M., Choppin, G.R.: Spectroscopic and chemical characterizations of molecular size fractionated humic acid. *Talanta*, 1999, vol.50, pp. 641-647.
- [30] Zavarzina, A.G., Demin, V.V., Nifant'eva, T.I., O., Shkinev, V.M., Danilova, T.V., Spivakov, B.Y.: Extraction of humic acids and their fractions in poly(ethylene glycol)-based aqueous biphasic systems. *Analytica Chimica Acta*, 2002, vol.452, pp. 95-103.
- [31] Wu, F.C., Evans, R.D., Dillon, P.J., Cai, Y.R.: Rapid quantification of humic and fulvic acids by HPLC in natural waters. *Applied Geochemistry*, 2007, vol.22, pp. 1595-1605.
- [32] Artinger, R., Buckau, G., Geyer, S., Fritz, P., Wolf, M., Kim, J.I.: Characterization of groundwater humic substances: influence of sedimentary organic carbon. *Applied Geochemistry*, 2000, vol.15, pp. 97-116.
- [33] Trubetskoj, O.A., Trubetskaya, O.E., Afanas'eva, G.V., Reznikova, O.I., Saiz-Jimenez, G.J.: Polyacrylamide gel electrophoresis of soil humic acid fractionated by size-exclusion chromatography and ultrafiltration. *Journal of Analytical Chromatography A*, 1997, vol. 767, pp. 285-292.
- [34] Conte, P., Piccolo A.: High pressure size exclusion chromatography (HPSEC) of humic substances: Molecular sizes, analytical parameters, and column performance. *Chemosphere*, 1999, vol. 3, pp. 517-528.
- [35] Ralph, J.P., Catcheside D.E.A.: Size-exclusion chromatography of solubilised low-rank coal. *Journal of Analytical Chromatography A*, 1996, vol. 724, pp. 97-105.
- [36] Müller, M.B., Frimmel, F.H.: A new concept for the fractionation of DOM as a basis for its combined chemical and biological characterization. *Water Research*, 2002, vol. 36, pp. 2643-2655.

- [37] Zhou, Q., Cabaniss, S.E., Maurice, P.A.: Considerations in the use of high-pressure size exclusion chromatography (HPSEC) for determining molecular weights of aquatic humic substances. *Water Research*, 2000, vol. 34, pp. 3505-3514.
- [38] O'Loughlin, E., Chin, Y.P.: Effect of detect wavelength on the molecular weight of humic substances by high-pressure size exclusion chromatography. *Water Research*, 2001, vol. 35, pp. 333-338.
- [39] Wu, F.C., Evans, R.D., Dillon, P.J.: High-performance liquid chromatographic fractionation and characterization of fulvic acid. *Analytica Chimica Acta*, 2002, vol. 464, pp. 47-55.
- [40] Alberts, J.J., Takács, P.K., Egeberg, P.K.: Total luminescence spectral characteristics of natural organic matter (NOM) size fractions as defined by ultrafiltration and high performance size exclusion chromatography (HPSEC). *Organic Geochemistry*, 2002, vol. 33, pp. 817-828.
- [41] Kudryavtsev, A., Perminova, I.V., Petrosyan, V.S.: Size-exclusion chromatographic of humic substances. *Analytica Chimica Acta*, 2000, vol. 407, pp. 193-202.
- [42] Wandruszka, R., Schimpf, M., Hill, M., Engebretson, R.: Characterization of humic acid size fractions as by SEC and MALS. *Organic Geochemistry*, 1999, vol. 30, pp. 229-235.
- [43] Kriváczy, Z., Kiss, G., Varga, B., Galambos, I., Sárvári, Z., Gelencsér, A., Molnár, A., Fuzzi, S., Facchini, M.C., Zapol, S., Andrachio, A., Alsberg, T., Hansson, H.C., Persson, L.: Study of humic-like substances in fog and interstitial aerosol by size-exclusion chromatography and capillary electrophoresis. *Atmospheric Environment*, 2000, vol. 34, pp. 4273-4281.
- [44] Nobili, M., Bragato, G., Mori, A.: Capillary electrophoretic behaviour of humic substances in physical gels. *Journal of Analytical Chromatography A*, 1999, vol. 863, pp. 195-204.
- [45] Nagyová, I., Kaniánsky, D.: Discrete spacers for photometric characterization of humic acids separated by capillary isotachopheresis. *Journal of Analytical Chromatography A*, 2001, vol. 916, pp. 191-200.
- [46] Garrison, A.W., Schmitt, P., Kettrup, H.: Capillary electrophoresis for the characterization of humic substances. *Water Research*, 1995, vol. 29, pp. 2149-2159.
- [47] Rigol, A., Lopez-Sanchez, J.F., Rauret, G.: Capillary zone electrophoresis of humic acids. *Journal of Analytical Chromatography A*, 1994, vol. 664, pp. 301-305.

- [48] Pompe, S., Heise, K.H., Nitsche, H.: Capillary electrophoresis for a „finger-print“ characterization of fulvic and humic acids. *Journal of Analytical Chromatography A*, 1996, vol. 723, pp. 215-218.
- [49] Fetsch, D., Havel, J.: Capillary zone electrophoresis for the separation and characterization of humic acids. *Journal of Analytical Chromatography A*, 1998, vol. 802, pp. 189-202.
- [50] Pacheco, M.L., Peña-Méndez, E.M., Havel, J.: Supramolecular interactions of humic acids with organic and inorganic xenobiotics studied by capillary electrophoresis. *Chemosphere*, 2003, vol. 51, pp. 95-108.
- [51] Saiz-Jimenez, C., Hermosin, B., Trubetskaya, O.E., Reznikova, O.I., Afanas'eva, G.V., Trubetskoj, O.A.: Thermochemolysis of genetically different soil humic acids and their fractions obtained by tandem size exclusion chromatography-polyacrylamide gel electrophoresis. *Geoderma*, 2006, vol. 131, pp. 22-32.
- [52] Olivella, M.A., del Rio, J.C., Palacios, J., Vairavamurthy, M.A., de las Heras, F.X.C.: Characterization of humic acid from leonardite coal: an integrated study of PY-GC-MS, XPS and XANES techniques. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2002, vol. 63, pp. 59-68.
- [53] Rozenbaha, I., Odham, G., Järnberg, U., Alsberg, T., Klavins, M.: Characterization of humic substances by acid catalysed transesterification. *Analytica Chimica Acta*, 2002, vol. 452, pp. 105-114.
- [54] Lehtonen, T., Peuravuori, J., Pihlaja, K.: Degradation of TMAH treated aquatic humic matter at different temperatures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2000, vol. 55, pp. 151-160.
- [55] Gonzáles-Vila, F.J., Lankes, U., Lüdenmann, H.D.: Comparison of the information gained by pyrolytic techniques and NMR spectroscopy on the structural features of aquatic humic substances. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2001, vol. 58/59, pp. 349-359.
- [56] Davies, A.N., Kuckuc, R., Hill, W., Nolte, J., Burba, P.: A comparison of various pyrolysis experiments for the analysis of reference humic substances. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2001, vol. 60, pp. 145-157.
- [57] Reemtsma, T.: The use of liquid chromatography – atmospheric pressure ionization-mass spectrometry in water analysis. *Trends in Analytical Chemistry*, 2001, vol. 20, p. 500.
- [58] Heberer, T.: Occurrence, fate and removal of pharmaceuticals residues in the aquatic environment: a review of recent search data. *Toxicology letters*. 2002, vol. 131, pp. 5-12.

- [59] Ditella, K., Lemley, A.T.: *Drugs in drinking water* [online]. 2000 [cit. 2008-08-11]. Dostupný z WWW: <<http://waterquality.cce.cornell.edu/publications/CCEWQ-60-DrugsInDrinkingWater.pdf>>.
- [60] Jones, O.A., Lester, J.N., Voulvoulis, N.: Pharmaceuticals: A threat to drinking water. *Trends in biotechnology*. 2005, vol. 23, pp 163-167.
- [61] Klavarioti, M., Mantzavinos, D., Kassinos, D.: Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environment International*, 2009, vol. 35, pp. 402-417.
- [62] Stackelberg, P.E., et al.: Efficiency of conventional drinking-water-treatment processes in removal of pharmaceuticals and other organic compounds. *Science of the Total Environment*, 2007, vol. 2007, no. 377, pp. 255-272.
- [63] Lindberg, R., et al.: Determination of antibiotic substances in hospital sewage water using solid phase extraction and liquid chromatography/mass spectrometry and group analogue internal standards. *Chemosphere*, 2004, vol. 57, pp. 1479-1488.
- [64] Cha, J.M., Yang, S, Carlson, K.H.: Trace antibiotics in surface water and urban wastewater using liquid chromatography combined with electrospray tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 2006, vol. 1115, pp. 46-57.
- [65] Babić, S., et al.: Solid phase extraction and HPLC determination of veterinary pharmaceuticals in wastewater. *Talanta*, 2006, vol. 70, pp. 732-738.
- [66] Ternes, T. A.: Analytical methods for the determination of pharmaceuticals in aqueous environmental samples. *Trends in Analytical Chemistry*, 2001, vol. 20, pp. 419-434.
- [67] Cahill, J. D, et al.: Determination of pharmaceutical compounds in surface and ground-water samples by solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography–electrospray ionization mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 2004, vol. 1041, pp. 171-180.
- [68] Trtílková, J.: *Využití separačních metod pro stanovení vybraných léčiv ve vodách*. Brno, 2008. 92 s. Diplomová práce na Chemické fakultě Vysokého učení technického v Brně na Ústavu chemie a technologie ochrany životního prostředí. Vedoucí diplomové práce Prof. RNDr. M. Vávrová, CSc.
- [69] Vítečková, H.: *Stanovení reziduí léčiv v odpadních vodách metodou HPLC*. Brno, 2006. 56 s. Diplomová práce na Chemické fakultě Vysokého učení technického v Brně na Ústavu chemie a technologie ochrany životního prostředí. Vedoucí diplomové práce Prof. RNDr. M. Vávrová, CSc.

- [70] Preu, M., Guyot, D., Petz, M.: Development of a gas chromatography-mass spectrometry method for the analysis of aminoglycoside antibiotics using experimental design for the optimisation of the derivatisation reactions. *Journal of Chromatography A*, 1998, vol. 818, pp. 95-108.
- [71] Chiavarino, B., et al.: Determination of sulfonamide antibiotics by gas chromatography coupled with atomic emission detection. *Journal of Chromatography B*. 1998, vol. 706, pp. 269-277.
- [72] Altria, K.D., Kelly, M.A., Clark, B.J.: Current applications in the analysis of pharmaceuticals by capillary electrophoresis. II. *Trends in analytical chemistry*, 1998, vol. 17, pp. 214-226.
- [73] Pajchel, G, Pawlowski, K., Tyski, S.: CE versus LC for simultaneous determination of amoxicillin/clavulanic acid and ampicillin/sulbactam in pharmaceutical formulations for injections. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2002, vol. 29, pp. 75-81.
- [74] Hua, W., Bennet, E.R., Letcher, R.J.: Ozone treatment and the depletion of detectable pharmaceuticals and atrazine herbicide in drinking water sourced from the upper Detroit river, Ontario, Canada . *Water Research*. 2006, vol. 40, pp. 2259-2266.
- [75] Bundy, M.M., et al.: Removal of pharmaceuticals and related compounds by a benchscale drinking water treatment system. *Journals of Water supply: Research and Technology - AQUA* [online]. 2007 [cit. 2008-05-06], pp. 105-115.
- [76] Strnadová, N., Janda, V.: *Technologie vody I.*, VŠCHT, 2004. 226 s. ISBN 80-7080-348-7.
- [77] Hongve, D., Akesson, G.: Comparison of nephelometric turbidity measurements using wavelengths 400-600 and 800 nm. *Water Research*. 1998, vol. 32, pp. 3143-3145.
- [78] Žáček, L.: *Úprava huminových vod čiřením*. Vydal Výzkumný ústav vodohospodářský T. G. Masaryka v Zemědělském nakladatelství BRÁZDA v redakci interních publikací, 1991. 104 s. ISBN 80-209-0195-7.
- [79] Dolejš, P.: Příručka pro čištění a úpravu vody. KEMIFLOC, a.s. Přerov, 1996, 133 s.
- [80] Militký, J.: Vlákna a medicína [online]. [cit. 2006-01-14]. Dostupné z: <http://skripta.ft.vslib.cz/data/2004-12-16/09-18-57 ppt>.
- [81] Huang, Ch., Chen, S., Pan, J.R.: Optimal condition for modification of chitosan: A biopolymer for coagulation of colloidal particles. *Water Reseach*, 2000, Vol. 34, No 3, pp. 1057-1062.

- [82] Huang, Ch., Chen, S.: Coagulation of colloidal particles in water by chitosan, *J. Chem. Tech. Biotechnol*, 1996, vol. 66, pp.227-232.
- [83] Van de Velde, K., Kiekens, P.: Structure analysis and degree of substitution of chitin, chitosan and dibutylchitin by FT-IR spectroscopy and solid state ¹³C NMR. *Carbohydrate Polymers*, vol. 58, 2004, pp. 409-416.
- [84] Ding, W., Lian, Q., Samuels, R. J., Polk, M. B.: Synthesis and characterization of a novel derivative of chitosan. *Polymer*, vol. 44, 2003, pp. 547-556.
- [85] Divakaran, R., Sivasankara Pillai, V. N. i: Flocculation of river silt using chitosan. *Water Research*, vol. 36, 2002, pp. 2414-2418.
- [86] Divakaran, R., Sivasankara Pillai, V. N.: Flocculation of kaolinite suspensions in water by chitosan. *Water Research*, 2001, vol. 35, no. 16, pp. 3904-3908.
- [87] Nan Liu, Xi-Guang Chen, Hyun-Jin Park, Chen-Guang Liu, Cheng-Sheng Liu, Xiang-Hong Meng, Le-Jun Yu: Effect of MW and concentration of chitosan on antibacterial activity of Escherichia coli. *Carbohydrate polymers*, 2006, vol. 64, pp. 60-65.
- [88] Guibal, E.: Interaction of metal ions with chitosan – based sorbents (a review). *Separation and Purification Technology*, 2004, vol. 38, pp. 43-74.
- [89] Sorlier, P., Denuzieu, A., Viton, C., Domard, A.: Relation between the degree of acetylation and the electrostatic properties of chitin and chitosan. *Biomacromolecules* 2, 2001, vol. 3, pp. 765-772.
- [90] Ravi Kumar, Majeti N. V.: A review of chitin and chitosan applications. *Reactive and Functional Polymers*, 2000, Vol. 45, pp. 1-27.
- [91] Bratskaya, S., Avramenko, V. A., Sukhoverkhov, S. V., Schwarz, S.: Flocculation of humic substances and their derivatives with chitosan. *Colloid Journal*, 2002, vol. 64, pp. 681-685.
- [92] Bratskaya, S., Schwarz S., Chervonetsky, D.: Comparative study of humic acids flocculation with chitosan hydrochloride and chitosan glutamate. *Water Research*, 2004, vol. 38, pp. 2955-2961.
- [93] Roussy, J., Vooren, M.V., Dempsey, B.A., Guibal E.: Influence of chitosan characteristics on the coagulation and the flocculation of bentonite suspensions. *Water Research*, 2005, vol. 39, pp. 3247-3258.

- [94] Klímová, Z., Dolejš, P.: Odstranění modelového zákalu chitosanem. *Sborník konference PITNÁ VODA 2008, Tábor, 2.-5. června, 2008*. Ed. W&ET Team, Č. Budějovice, 2008, s. 213-218. ISBN 978-80-254-2034-8.
- [95] Divakaran, R., Sivasankara Pillai, V. N.: Mechanism of kaolinite and titanium dioxid flocculation using chitosan – Assistance by fulvic acid? *Water Research*, 2004, vol. 38, pp. 2135-2143.
- [96] Chatterjee, T., Chatterjee, S., Woo, S. H.: Enhanced coagulation of bentonite particles in water by a modified chitosan biopolymer. *Chemical Engineering Journal*. 2008,
- [97] Vogelsang, C., Andersen, D.O., Hey A., Håkonsen, T., Jantsch, T.G., Miller, E.D., Pedersen, A., Vårum, K.M.: Removal of humic substance by chitosan. *Water Supply*, 2005, vol. 4, pp. 121-129.
- [98] Zeng, D., Wu, J., Kennedy, J. F.: Application of chitosan flocculant to water treatment. *Carbohydrate Polymers*, 2008, vol. 71, pp. 135-139.
- [99] Strand S.P., Nordengen T., Østgaard K.: Efficiency of chitosans applied for flocculation of different bacteria. *Water Research*, 2002, vol. 36, pp. 4745-4752.
- [100] Emelko, M. B., Brown, T. J: Chitosan coagulation at low, cost-effective doses: Impact on filtration of particles and pathogens. *Chemical Water and Wastewater Treatment VIII*, ed. H. H. Hahn, E. Hoffmann, H. Ødegaard, London 2004, pp. 183-189, ISBN 1 84339 068 X.
- [101] Shaokui Zheng, Zhifeng Yang, Do Hyun Jo, Yun Hee Park: Removal of chlorphenols from groundwater by chitosan sorption. *Water Research*, 2004, vol. 38, pp. 2315 – 2322.
- [102] Lalov, G., Guerginov, I. I., Krysteva, M. A., Fartsov, K.: Treatment of waste water from distilleries with chitosan. *Water Research*, 2000, vol. 34, pp. 1503-1506.
- [103] Chatterjee, S., Chatterjee, B. P., Guha, A. K.: Clarification of fruit juice with chitosan. *Process Biochemistry*, 2004, vol. 39, pp. 2229 – 2232.
- [104] Borovičková, M., Dolejš, P.: Chitosan – alternativní koagulant pro úpravu vod. *Sborník konference „Pitná voda 2006“*, W&ET Team, Č. Budějovice, 2006, s. 159-164.
- [105] Klímová, Z.: *Možnosti náhrady kovových koagulantů přírodními polymery při úpravě pitné vody*. Brno, 2006. 65 s. Diplomová práce na Chemické fakultě Vysokého učení technického v Brně na Ústavu chemie a technologie ochrany životního prostředí. Vedoucí diplomové práce Doc. Ing. P. Dolejš, CSc.

- [106] Klímová, Z.: Využití chitosanu při úpravě pitné vody. *Sborník konference VODA ZLÍN 2008*, 13.-14.března 2008, Ed. Zlínská vodárenská, a.s., Voding Hranice s.r.o., 2008, s. 65-70. ISBN 978-80-254-1348-7.
- [107] Rizzo, L., Gennaro, A., Gallo, M., Belgiorno, V.: Coagulation/ chlorination of surface water: A comparison between chitosan and metal salts. *Separation and Purification Technology*, 2008, vol. 62, pp. 79-85.
- [108] Žáček, L.: *Humínové látky v přirozených vodách a možnosti jejich odstraňování*. 1976. Vydal Výzkumný ústav vodohospodářský, Praha, 137 s.
- [109] Žáček, L.: Vliv charakteru huminových látek na průběh koagulace a oxidace. *Sborník konference „ Pitná voda 2001“*, W&ET Team, České Budějovice, 2001, s. 87-90. ISBN 80-238-7058-0.
- [110] Doll, T.E., Frimmel, F.H.: Fate of pharmaceuticals-photodegradation by simulated solar UV-light. *Chemosphere*, 2003, vol. 52, pp. 1757-1769.
- [111] Pereira, V.J., Linden, K.G., Weinberg, H.S.: Evaluation of UV irradiation for photolytic and oxidative degradation of pharmaceutical compounds in water. *Water Research*, 2007, vol. 41, pp.4413-4423.
- [112] Canonica, S., Meunier, L., Gunten, U.: Phototransformation of selected pharmaceuticals during UV treatment of drinking water. *Water Research*, 2008, vol.42, pp.121-128.
- [113] Zwiener, C., Frimmel, F.H.: Oxidative treatment of pharmaceuticals in water. *Water Research*, vol. 34, pp. 1881-1885.
- [114] Tekin, H., Bilkay, O., Ataberk, S.S., Balta, T.H., Ceribasi, I.H., Sanin, F.D., Dilek, F.B., Yetis, U.: Use of Fenton oxidation to improve the biodegradability of a pharmaceutical wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, vol. 136, pp. 258-265.
- [115] Chatzitakis, A., Berberidou, C., Paspaltsis, I., Kyriakou, G., Sklaviadis, T., Poulis, I.: Photocatalytic degradation and drug activity reduction of Chloramphenicol. *Water Research*, 2008, vol. 42, pp. 386-394.
- [116] Doll, T.E., Frimmel, F.H.: Removal of selected persistent organic pollutants by heterogeneous photocatalysis in water. *Catalysis Today*, 2005, vol.101, pp. 195-202.
- [117] Emery, R.J., Papadaki, M., Freitas dos Santos, L.M., Mantzavinos, D.: Extent of sonochemical degradation and change of toxicity of a pharmaceutical precursor (triphenylphosphine oxide) in water as a function of treatment conditions. *Environment International*, 2005, vol.31, pp. 207-211.

- [118] Levec, J., Pintar, A.: Catalytic wet-air oxidation processes: A review. *Catalysis Today*, 2007, vol. 124, pp. 172-184.
- [119] Suarez, S., Lema, J.M., Omil, F.: Pre-treatment of hospital wastewater by coagulation-flocculation and flotation. *Bioresource Technology*, 2009, vol. 100, pp. 2138-2146.
- [120] Dolejš P., Dobiáš P., Kočí V., Ocelka T., Grabic R.: Koncentrace léčiv podél technologické linky úpravný s ozonizací a filtrací aktivním uhlím. *Sborník konference „Pitná voda 2008“*, W&ET Team, Č. Budějovice, 2008, s. 95-100, ISBN 978-80-254-2034-8.
- [121] Al-Rawi, S.M.: Introducing sand filter capping for turbidity removal for potable water treatment plants of Mosul/Iraq. *Journal of Water Resources and Environmental Engineering*, 2009, Vol. 1, pp. 011-019.
- [122] Mahvi, A.H., Razavi, M.: Application of Polyelectrolyte in Turbidity Removal from Surface Water. *American Journal of Applied Sciences*, 2005, Vol. 2, pp. 397-399.
- [123] Pan, J.R, Huang, Ch., Chen, S., Chung, Y.-Ch.: Evalution of modified chitosan biopolymer for coagulation of colloidal particles. *Colloids and Surfaces A*, 1999, Vol. 147, pp. 359-364.
- [124] Merzouk, B., Gourich, B., Sekki, A., Madani, K., Chibane, M.: Removal turbidity and separation of heavy metals using electrocoagulation-electroflotation technique. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, Vol. 164, pp. 215-222.
- [125] Říhová Ambrožová, J.: *Encyklopedie hydrobiologie*. [HTML dokument]. Praha: copyright Vydavatelství VŠCHT Praha, 2006 [cit. 7.10.2010]. Dostupný z: http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-006/ebook.html?p=M017
- [126] Ambrožová, J.: *Mikrobiologie v technologii vod*. 2 vyd. VŠCHT Praha, 2008. 252 s. SBN: 978-80-7080-676-0.
- [127] Klapper, H.: Technologies for lake restoration. *Papers from Bolsena Conference (2002). Residence time in lakes: Science, Management, Education* J. Limnol., 2003, 62 (suppl.1): 73-90
- [128] Klouček, V., Vaverová, I.: Lake restoration – rekultivace eutrofizovaných nádrží metodou srážení fosforu hlinitými solemi. *Vodní hospodářství*. 2005, roč. 55, č. 4, s. 97-98. ISSN 1211-0760

- [129] Dolejš, P.: Stanovení optimálních dávek při úpravě huminových vod koagulací. 2. Experimentální část. *Vodní hospodářství & ochrana ovzduší*, 1994, roč. 44, č. 7, s. 10-15. ISSN 1211-0760
- [130] Dolejš, P.: Spektrofotometrické stanovení barvy huminových vod. *Sborník konference „Hydrochemia 83“*, ČSVTS Bratislava, 1983, s. 361-370.
- [131] Horáková, M.: *Analytika vody*. VŠCHT v Praze, 2003, s. 335, ISBN 80-7080-520-X.
- [132] Záborská, J.: *Laboratorní metody v technologii vody*, 1997, VŠCHT v Praze, s. 168, ISBN 80-7080-272-3.

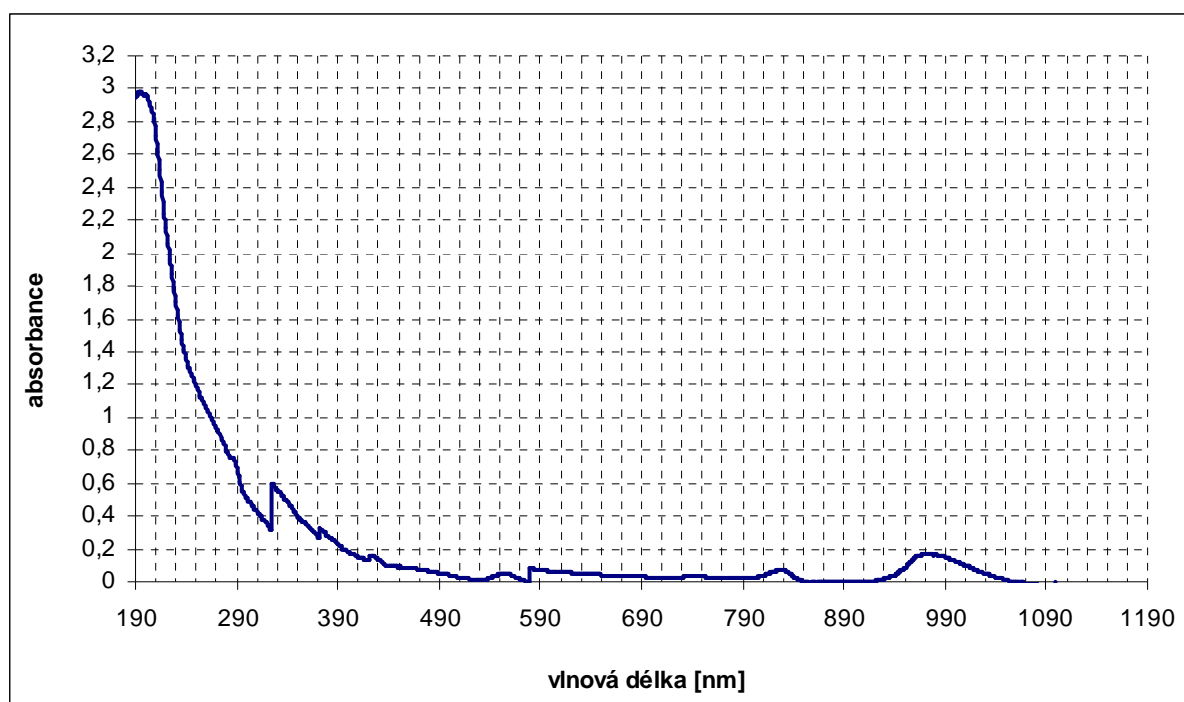
SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

AOP _s	Pokročilé oxidační procesy
API-MS	Spojení ionizace za atmosférického tlaku a hmotnostní spektrometrie
BSK ₅	Biochemická spotřeba kyslíku stanovená po pětidenní inkubaci
CE	Kapilární elektroforéza
CE-MS	Kapilární elektroforéze s hmotnostní detekcí
CEC	Kapilární elektrochromatografie
CGE	Kapilární gelová elektroforéza
CLD	Chemiluminiscenční detektor
CP _s	Chlorfenoly
CZE	Kapilární zonální elektroforéza
ČOV	Čistírna odpadních vod
DAD	Detektor diodového pole
DEAE	Diethylaminoethyl
DOC	Dissolved Organic Carbon – rozpuštěný organický uhlík
ESI	Ionizace elektrosprejem
FFF	Frakcionace tokem v poli
FK	Fulvinové kyseliny
FLD	Fluorescenční detektor
FTU (NTU)	Formazin Turbidity Unit - jednotka zákalu
GAC (GAU)	Granulované aktivní uhlí
GC	Plynová chromatografie
GC-AED	Plynová chromatografie s atomovou emisní detekcí
GC-MS	Plynová chromatografie s hmotnostní detekcí
GPC/SEC	Gelová permeační/chromatografie sterické vyluky

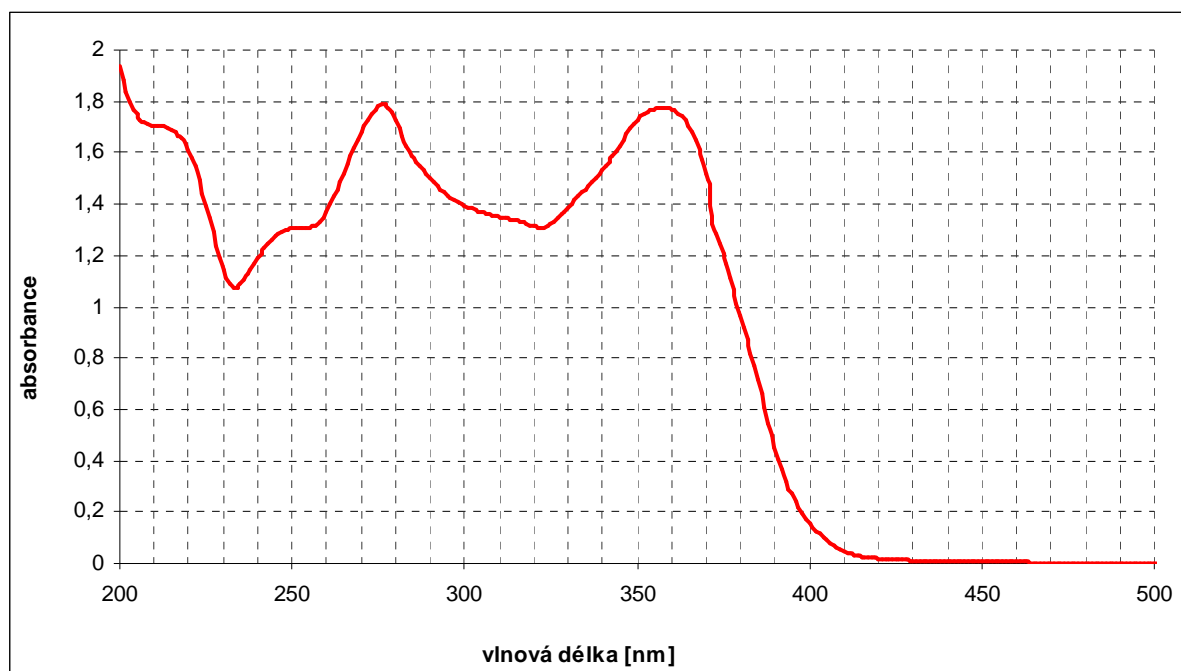
HK	Huminové kyseliny
HPLC-MS	Vysokoúčinná kapalinová chromatografie s hmotnostní detekcí
CHSK _{Cr}	Chemická spotřeba kyslíku stanovená dichromanem draselným
CHSK _{Mn}	Chemická spotřeba kyslíku stanovená manganistanem draselným
LC-MS	Kapalinová chromatografie s hmotností detekcí
LLE	Extrakce kapalina-kapalina
MALS	Ionizace laserem za účasti matrice
MH	Mezní hodnota
MEKC	Micelární elektrokinetická chromatografie
MS-MS	Tandemová hmotnostní spektrometrie
NMR	Nukleární magnetická resonance
PAC	Polyaluminiumchlorid
PAU	práškové aktivní uhlí
PAH	Polyaromatické uhlovodíky
PCB	Polychlorované bifenyly
Py-GC-MS	Pyrolyzní plynová chromatografie spojená s hmotnostní spektrometrií
RP-HPLC	Vysokoúčinná kapalinová chromatografie s reverzními fázemi
SPE	Extrakce tuhou fází
THM	Trihalomethany (trihalogenmethany)
TMAH	Tetramethylammonium hydroxid
TOC	Celkový organický uhlík
TSK	Teoretická spotřeba kyslíku
UV ₂₅₄	UV absorbance při vlnové délce 254 nm
XAD	Styrendivinylbenzenové nebo methylmethakrylátové polymery

PŘÍLOHY

Příloha 1. Absorpční spektrum huminových látek



Příloha 2. Absorpční spektrum tetracyklinu



ŽIVOTOPIS

Jméno a příjmení: **Ing. Zuzana Měřínská** (roz. Klímová)

Kontakt: Obecká 60, Brno, 628 00
zuzana.merinska@email.cz

Vzdělání:

2006 - současnost

Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 118
Brno
Studijní obor: Chemie a technologie ochrany životního prostředí

Disertační práce: ***Odstraňování vybraných složek vodního prostředí koagulací***

Pedagogická praxe: Výuka laboratorních praktik, přednášení předmětu analýza vody, univerzita třetího věku

Konzultace a vedení diplomových a bakalářských prací

Aktivní účast na propagačních akcích představujících činnost školy (např. Noc vědců, Den chemie, Věda na radnici, atd.)

Účast na mezinárodních konferencích

- SPME a GC SEMINÁŘ - Návrat zpět od novinek k realitě všedního laboratorního dne, Praha 2007
- 13 th International Symposium on Separation Science 2007 & 13 th International Symposium Advances and Application of Chromatography in Industry 2007, Štrbské Pleso, Slovensko
- X. odborná konference PITNÁ VODA 2007, Trenčianské Teplice, Slovensko
- X. mezinárodní vodohospodářská konference VODA ZLÍN 2008, Zlín
- 32nd International Symposium on Capillary Chromatography, 5th GCxGC Symposium, 2008, Riva del Garda, Itálie
- 9. konference PITNÁ VODA 2008, Tábor
- 4th meeting on Chemistry & Life 2008
- XI. odborná konference PITNÁ VODA 2009, Trenčianské Teplice, Slovensko

Publikační činnost

Klímová Z., Lána R., Vítečková H. and Vávrová M.: The Assessment of selected modern extraction techniques suitable for the determination of degradable polymers and selected xenobiotics. *Sborník konference 13th ISSS 2007 & 13th ISAACI 2007*.

Klímová Z., Vávrová M.: Removal of drugs from water samples. 32nd International Symposium on Capillary Chromatography, 5th GCxGC Symposium 2008.

Klímová Z.: Využití chitosanu při úpravě pitné vody. *Sborník konference VODA ZLÍN 2008*, Zlínská vodárenská, a.s., Voding Hranice s.r.o., pp. 65-70, ISBN 978-80-254-1348-7, 2008.

Klímová Z., Dolejš P.: Odstraňování modelového zákalu chitosanem. *Sborník konference PITNÁ VODA 2008*, České Budějovice: W&ET Team, pp. 213-218. ISBN 978-80-254-2034-8, 2008.

Klímová Z., Vávrová M., Vítečková H.: Využití chitosanu pro odstranění reziduí léčiv. *Sborník konference PITNÁ VODA 2008*, České Budějovice: W&ET Team, pp. 213-218. ISBN 978-80-254-2034-8.

Klímová Z., Dolejš P., Vávrová M.: Application of chitosan by water treatment. In *Chemické listy* 2008, s. 392-394, ISSN: 1213-7103.

Klímová Z., Dolejš P., Vávrová M.: Odstranění léčiv z vodního prostředí koagulací. *Sborník konference Pitná voda 2009*, Hyrotechnológia Bratislava s.r.o., s. 79-84. ISBN:978-80-969974-2-8.

Práce na projektu FRVŠ 2008 pod názvem Zavedení nových úloh do praktik z Environmentální analýzy a Hydrobiologie

Praxe

Experimentální práce v poloprovozu na modelu flotace na úpravě vody Znojmo

Laboratorní praxe v oborech: Technologie úpravy vody, Analýza vody, Mikrobiologie vody, Aplikace kapalinové chromatografie při stanovení reziduí léčiv

2001 - 2006

Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická

Studijní obor: Chemie a technologie ochrany
životního prostředí

Diplomová práce: Možnosti náhrady kovových koagulantů přírodními polymery při úpravě pitné vody

1997 – 2001

Střední průmyslová škola chemická Brno
Studijní obor: Chemická technologie – ochrana
životního prostředí

2000/2001

Středoškolská odborná činnost:
Vliv homogenizace na shodnost a přesnost výsledků
při stanovení CHSK a nerozpuštěných látek (ČOV
Brno-Modřice)

Praxe

Čistírna odpadních vod Brno-Modřice